

50X1-HUM

Page Denied

Next 3 Page(s) In Document Denied

**ДОКЛАДЫ
НА XIII МЕЖДУНАРОДНОМ КОНГРЕССЕ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ**

**М. М. ДУБИНИН, Л. И. ГЕРАСИМОВ, Г. С. ЖДАНОВ,
З. В. ЗВОНКОВА, К. Т. ПОРОШИН, В. В. КОРШАК,
Е. Д. КАВЕРЗНЕВА**

**COMMUNICATIONS
AU XIII CONGRÈS INTERNATIONAL
DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE**

**M. M. DOUBININE, Y. I. GUÉRASSIMOV, G. S. JDANOV,
Z. V. ZVONKOVA, K. T. POROSHINE, V. V. KORSHAK,
E. D. KAVERZNIÉVA**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва—1953**



STAT

COMMUNICATIONS
AU XIII CONGRÈS
INTERNATIONAL
DE CHIMIE PURE
ET APPLIQUÉE

par

M. M. DOUBININE, Y. I. GUÉRASSIMOV,
G. S. JDANOV, Z. V. ZVONKOVA, K. T. POROCHINE,
V. V. KORCHAK, E. D. KAVERZNIÉVA

Stockholm, 1953

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'U.R.S.S.
Moscou 1953

**ДОКЛАДЫ
НА XIII МЕЖДУНАРОДНОМ
КОНГРЕССЕ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ**

М. М. ДУБИНИН, Я. И. ГЕРАСИМОВ,
Г. С. ЖДАНОВ, Э. В. ЗВОЗКОВА, К. Т. ПОРОШИН,
В. В. КОРШАК, Е. Д. КАВЕРЗНЕВА

Стокгольм, 1953

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва—1953

2-я ТИПОГРАФИЯ
Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10

КОНТРОЛЕР № 10

При обнаружении недостатков
в книге просим вернуть книгу
вместе с этим ярлыком для обмена

М. М. ДУБИНИН

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ
И СТРУКТУРА АДСОРБЕНТОВ

М. М. DOUBININE

L'ADSORPTION DES GAZ
ET DES VAPEURS ET SES RAPPORTS
AVEC LA STRUCTURE DES ADSORBANTS

В настоящем докладе я не предполагал излагать, хотя бы в основных чертах, современное состояние проблемы адсорбции, обязанное работам многих школ и исследователей. В мою задачу входит рассмотрение ряда сторон этой важной проблемы, основанных на результатах только наших исследований и связанных с изучением физической адсорбции газов, паров и отчасти растворенных веществ.

Физическая адсорбция обязана проявлению молекулярных сил притяжения между адсорбируемыми молекулами и поверхностью адсорбента. В общем случае это взаимодействие имеет три составляющие: ориентационную, индукционную и дисперсионную. Первая зависит от величины постоянного дипольного момента адсорбируемых молекул, вторая — от величины индуцированного момента, т. е. от поляризуемости молекулы, и третья представляет собой специфический квантово-механический эффект, также связанный с поляризуемостью молекул.

Относительная роль этих составляющих определяется природой поверхности адсорбента и свойствами адсорбируемых молекул. Если адсорбент имеет ионную кристаллическую решетку, то в случае полярных молекул газов или паров первые две электростатические составляющие могут играть существенную и нередко преобладающую роль. Для случая аполярного адсорбента значение электростатических составляющих весьма мало, и адсорбция является результатом проявления только дисперсионных сил.

В общем и практически наиболее важном случае пористых адсорбентов величины и энергии адсорбции для единицы массы адсорбента зависят от: 1) природы поверхности адсорбента; 2) природы адсорбируемого вещества; 3) величины удельной поверхности; 4) пористой структуры адсорбента.

Два первых фактора в наиболее совершенной форме могут быть изучены на непористых кристаллических веществах, из которых состоят важнейшие технические адсорбенты, т. е. на кварце, графите, термически обработанной саже и т. п. В этих случаях определение удельной поверхности наиболее надежно и может быть выполнено различными независимыми методами.

Вследствие малой удельной поверхности непористых адсорбентов весь успех исследования определяется разработкой

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ И СТРУКТУРА АДСОРБЕНТОВ

Область адсорбционных явлений уже с давних пор привлекает внимание исследователей. Изучение адсорбции освещает одну из фундаментальных проблем молекулярной физики — проблему межмолекулярных взаимодействий. Исследования адсорбции позволяют сделать выводы о структуре молекул в части их размеров и расположения функциональных групп, о состоянии вещества на поверхности раздела фаз и т. п. Адсорбционные методы служат для изучения свойств поверхности твердых тел, определения величины поверхности высокодиспергированных или пористых тел и, наконец, для количественной характеристики самой пористости. Здесь нет необходимости даже упоминать о все возрастающем практическом применении сорбционных процессов.

В развитии учения об адсорбции нашим ученым принадлежит весьма существенная роль. Русский академик Товий Ловиц еще в XVIII в. впервые наблюдал адсорбцию углем окрашивающих примесей из растворов. Первые точные измерения адсорбции и энергии адсорбции газов на угле произведены А. А. Титовым в 1910 г. Пионером в области адсорбционного разделения смеси веществ был русский ученый М. С. Цвет, положивший начало хроматографическому анализу, который в настоящее время получил самое разнообразное применение в науке и технике. Общеизвестны обширные экспериментальные и теоретические исследования адсорбции школ Н. Д. Зелинского, Н. А. Шилова, Е. В. Алексеевского, Б. В. Ильина и др.

точной методики высокой чувствительности. Обычный вакуумный метод сорбционных весов даст достаточно надежные результаты при удельной поверхности адсорбента не ниже $100 \text{ м}^2/\text{г}$; он применим для термически обработанных сажа с поверхностью, приближающейся по природе к поверхности активных углей. Ранее разработанный в лаборатории метод независимого взвешивания адсорбируемого вещества был применен

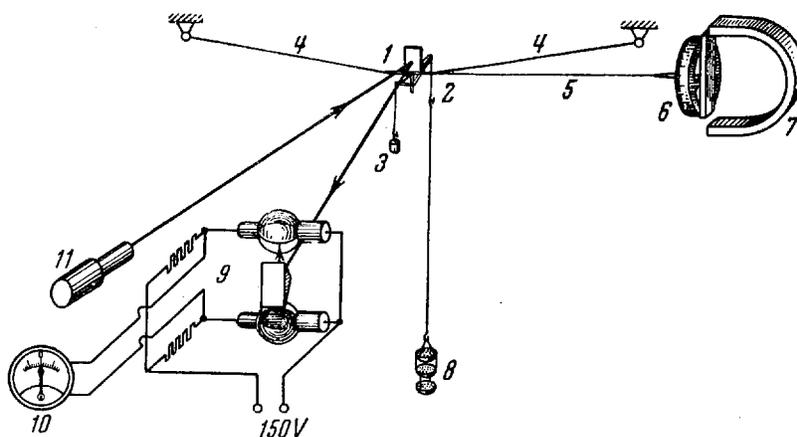


Рис. 1. Схема сорбционных микровесов

для исследования адсорбции паров на кристаллических адсорбентах с удельной поверхностью $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$.

А. И. Сараховым разработаны новые сорбционные микровесы со всей вспомогательной аппаратурой, пригодные для точного измерения изотерм адсорбции паров на непористых адсорбентах с удельной поверхностью $\sim 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и даже меньшей. Чувствительность микровесов составляет $1 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ при нагрузке 1 г .

Схема микровесов изображена на рис. 1. Коромысло весов представляет собой легкую ферму, сделанную целиком из кварца, несущую в верхней части зеркало 1. К концам горизонтальной перекладины коромысла припаяны две кварцевые нити 4 толщиной 30μ и длиной 100 и 150 мм, жестко прикрепленные к латунному каркасу весов. К одному из концов горизонтальной перекладины припаяна третья кварцевая нить 5

толщиной 18 μ и длиной 200 мм, которая своим свободным концом приклеена к оси отсчетного лимба 6. Из концов коромысла вытянуты тонкие 10 μ кварцевые нити-подвесы, несущие чашечку с адсорбентом 8 и противовес 3. Весы смонтированы на латунном каркасе и помещены внутри стеклянной вакуумной адсорбционной установки.

Возвращение коромысла весов в нулевое положение осуществляется закручиванием нити 5 внешним магнитом 7. Таким образом, изменение веса адсорбента измеряется углом поворота лимба с точностью до $0,25^\circ$. Эта величина и соответствует при весу в $1 \cdot 10^{-7}$ г. Для точного контроля нулевого положения весов служит дифференциальная фотоэлектрическая схема 9, которая позволяет возвращать коромысло весов в нулевое положение с точностью до $2 \cdot 10^{-6}$ радиана.

Для создания определенной упругости пара изучаемого вещества над адсорбентом был разработан и построен точный криостат, при помощи которого сосуд с жидкостью исследуемого вещества термостатировался с точностью до $\pm 0,005^\circ$ во всем интервале температур от комнатной до -150° .

При помощи микровесов были детально исследованы изотермы адсорбции паров бензола при трех различных температурах на образце кристаллического непористого кварца с удельной поверхностью $\sim 0,6$ м²/г. Такие измерения весьма существенны, потому что кварц является крайним членом ряда адсорбентов, обладающих одинаковой природой поверхности, но различной структурой. Этот ряд начинается от чрезвычайно тонкопористых силикагелей, включает далее все более и более крупнопористые образцы и завершается непористым кварцем.

На рис. 2 изображены изотермы адсорбции паров бензола при 20° для мелкопористого силикагеля А и кварца. Измерения для силикагеля выполнены при помощи обычного вакуумного метода сорбционных весов для интервала величин адсорбции от 29 до 2300 μ М/г, соответствующих всему интервалу относительных давлений до $P/P_s = 1$. В случае кварца предельная величина адсорбции близка к 13 μ М/г и первая точка изотермы, когда адсорбция составляла 0,02 μ М/г, измерена с точностью $\sim 0,001$ μ М/г.

Изотерма адсорбции для кварца наглядно иллюстрирует

переход мономолекулярной адсорбции в полимолекулярную на открытой поверхности. Предельной адсорбции отвечает около пяти мономолекулярных слоев. Результаты этих опытов позволили изучить состояние вещества в адсорбционной фазе.

Непористые адсорбенты представляют почти исключительно теоретический интерес. Приемлемые для практики достаточно большие величины адсорбции, при необходимых размерах зерен адсорбентов в пределах от 1 до 5 мм, могут быть получены только при значительном развитии удельной поверхности. Единственно возможный путь заключается в применении пористых адсорбентов с удельной поверхностью порядка сотен квадратных метров на грамм.

Развитые нами представления о разновидности пор адсорбентов, методах определения их объема и распределения по эффективным радиусам подвергались в последнее время существенной разработке. Этому способствовало, в частности, дружеское координирование усилий с ленинградцами Т. Г. Плачоновым и В. А. Александровым, применившими метод вдавливания ртути в поры адсорбентов для исследования их структуры.

В общем случае наиболее распространенных адсорбентов, какими являются активные угли, мы встречаемся с тремя разновидностями или типами пор. Наиболее крупные из них — так называемые макропоры, в ряде случаев доступные для исследования при помощи оптического микроскопа. В качестве примера на микрофотографии (рис. 3) (см. вклейку) изображены макропоры древесного угля.

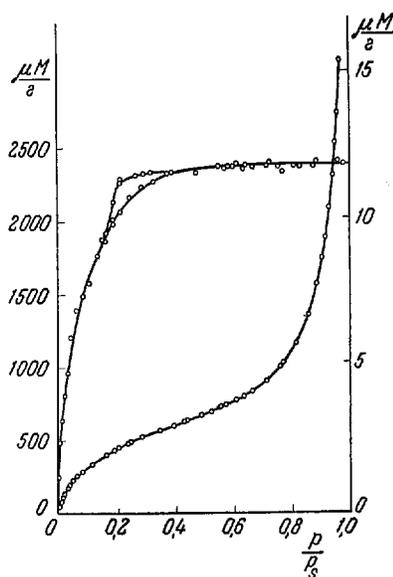


Рис. 2. Изотермы сорбции паров бензола при 25° для силикагеля А (левая кривая) и кварца (правая кривая)

Для детального изучения распределения объема макропор по радиусам наиболее пригоден метод вдавливания ртути, основанный на измерении объема несмачивающей стенки пор ртути, заполняющей их при различных гидростатических давлениях. Каждому давлению отвечает определенный эффективный радиус наименьших по размерам пор из числа заполненных ртутью. По результатам таких измерений можно построить дифференциальную кривую распределения объема пор. Обычно она характеризуется максимумом, указывающим на размеры наиболее преобладающих пор в углях. Соответствующие максимумам кривых радиусы макропор для различных активных углей заключаются в пределах от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ см. Радиусы наиболее крупных макропор в активных углях достигают тысячных долей сантиметра. Такие крупные поры и были изображены на продемонстрированной микрофотографии рис. 3.

Макропоры активного угля не имеют значения для собственно сорбции и делают только легкодоступными для адсорбируемых молекул внутренние части зерен угля. Удельная поверхность макропор не превышает $2 \text{ м}^2/\text{г}$, и поэтому адсорбированные количества веществ на их стенках ничтожно малы. Таким образом, макропоры угля играют роль крупных транспортных артерий для молекул адсорбируемых веществ.

Более мелкой разновидностью пор активного угля являются так называемые переходные поры, объемно заполняющиеся при сорбции паров органических веществ в результате процесса капиллярной конденсации. Характерным для капиллярной конденсации является несовпадение сорбционных и десорбционных ветвей изотерм, образующих гистерезисную петлю, ясно видную на примере изотермы сорбции паров метилового спирта активным углем на рис. 4. Сорбированное количество пара в виде жидкости от равновесного давления, соответствующего точке начала гистерезиса O , до предельной величины сорбции при относительном давлении $P/P_s = 1$ и выражает объем переходных пор.

По теории капиллярной конденсации каждому равновесному давлению пара отвечает определенный радиус кривизны мениска, равный радиусу свободного пространства между адсорбционными пленками в наиболее мелких из числа заполнен-

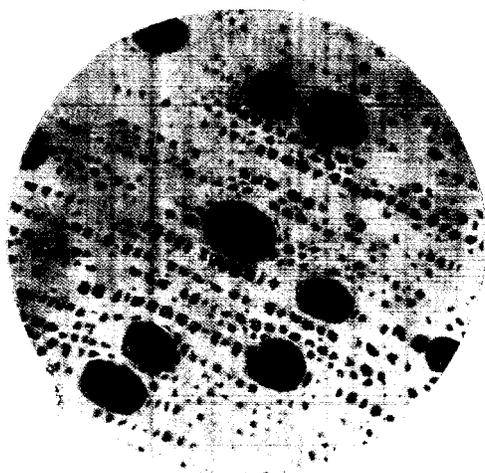


Рис. 3. Микрофотография древесного
активного угля

ных переходных пор. После введения поправки на толщину адсорбционной пленки получаем эффективный радиус наиболее мелких заполненных переходных пор. Такие измерения позволяют вычислить дифференциальную кривую распределения объема переходных пор по эффективным радиусам.

Переходная пористость активных углей в большинстве случаев доступна для исследования и другими независимыми методами. Прежде всего следует назвать метод вдавливания ртути, позволяющий аналогичным образом описать структуру части относительно более крупных переходных пор. Далее переходные поры доступны для электронно-микроскопического исследования. Существенные успехи в этой области получены в нашей лаборатории Л. В. Радушкевичем и В. М. Лукьяновичем, разработавшими методы приготовления препаратов адсорбентов для наблюдений и способы статистической обработки микрофотографий для построения дифференциальных кривых распределения пор по размерам.

В качестве примера на рис. 5 (см. вклейку) изображена электронная микрофотография активного угля из сахара с развитой переходной пористостью. На рис. 6 приведены дифференциальные кривые распределения объемов пор этого угля по данным электронно-микроскопических и сорбционных измерений с парами бензола. В последнем случае вычисления производились по теории капиллярной конденсации. Можно сделать вывод об удовлетворительном совпадении обеих кривых в интервале эффективных радиусов 100—250 Å, соответствующим части объема переходных пор. Несколько далее я остановлюсь на сопоставлении кривых распределения, рассчитанных по опытам вдавливания ртути и из сорбционных измерений.

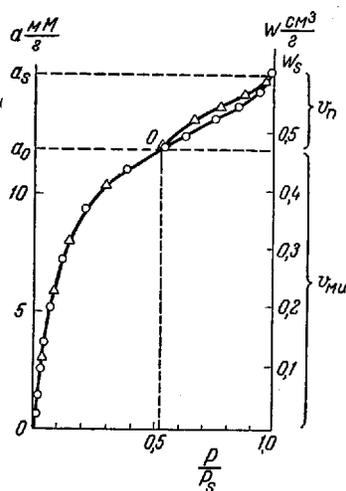


Рис. 4. Изотерма сорбции и десорбции паров метилового спирта при 20° для активного угля

Соответствующие максимумам кривых распределения эффективные радиусы переходных пор различных активных углей заключаются в пределах от $7 \cdot 10^{-7}$ до $1,7 \cdot 10^{-6}$ см. Так как объемы переходных пор в углях изменяются в широких пределах от нескольких сотых до порядка десятых долей $\text{см}^3/\text{г}$, от их удельная поверхность может составлять от единиц до $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для процесса адсорбции имеет значение только величина удельной поверхности пор, которая для переходных пор в большинстве случаев велика по сравнению с удельной поверхностью микропор угля, имеющей основное значение для адсорбции. По в завершающем этапе сорбции органических паров в области высоких равновесных относительных давлений объем переходных пор в результате процесса капиллярной конденсации заполняется ожиженным паром. В случае образцов активных углей с достаточно развитой переходной пористостью это сорбируемое количество относительно велико и может даже превышать предельные величины собственно адсорбции.

Наиболее мелкой разновидностью пор активного угля являются микропоры, не доступные для непосредственного наблюдения даже при помощи электронного микроскопа. Исследование адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул, т. е. применение развитого нами метода «молекулярных щупов», позволяет сделать вывод о том, что размеры микропор по порядку величин приближаются к размерам молекул. Естественно, что столь тонкие поры или свободные объемы в кристаллической структуре, образованной не вполне упорядоченным пространственным расположением шестичленных элементарных графитовых колец в схеме турбостратной структуры углерода, приводят к весьма значительной удельной поверхности микропор, которая для активных углей может заключаться в пределах от 350 до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

При адсорбции паров на поверхности микропор в результате сжатия происходит превращение адсорбированного пара в жидкость. Увеличение толщины адсорбционного слоя быстро ведет к заполнению всего объема микропор ожиженным паром, причем характерным для адсорбционного процесса является обратимость адсорбционного равновесия, т. е. совпадение адсорбционных и десорбционных ветвей изотерм.



Рис. 5. Электронная микрофотография активного угля из сахара с развитой переходной пористостью ($\times 28\ 000$)

Микропоры угля также заполняются чистым растворенным веществом в виде жидкости при предельной адсорбции из водных растворов ограниченно растворимых одноосновных кислот или спиртов жирного ряда. Хорошее совпадение объемов пор, заполненных охлажденным паром для точки начала гистерезиса и кислотами или спиртами — для предельной адсорбции из растворов, служило основой для развитого А. В. Киселевым метода определения объемов микропор активных углей.

Таким образом, сорбция органических паров органических веществ активными углями складывается из процесса адсорбции, ведущего к заполнению объема микропор при обычно несущественной величине полимолекулярной адсорбции на поверхности переходных пор, и процесса капиллярной конденсации, в результате которого заполняются переходные поры. Единственным исключением являются водяные пары. Размеры молекул воды значительно меньше молекул органических веществ. С другой стороны, процесс адсорбции вызывается лишь относительно слабыми дисперсионными силами при наличии более сильного взаимодействия дипольных молекул воды друг с другом. Все это приводит к опорожнению объема микропор в основном в результате капиллярной конденсации водяных паров. Более крупные, переходные поры в сорбционном процессе, как правило, не заполняются объемом.

В результате появляется приближенная возможность вычисления распределения объема микропор по радиусам, исходя из десорбционной ветви изотермы для водяных паров. Подобные кривые распределения для активных углей, характеризующиеся максимумом, позволяют составить приближенное

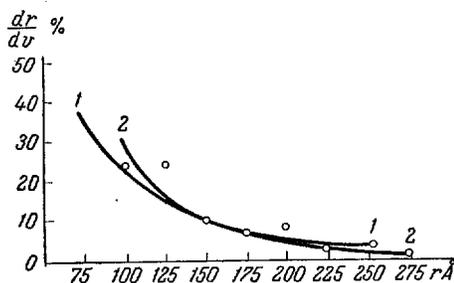


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения объемов переходных пор по радиусам для активного угля из сахара по электро-микроскопическим (кривая 2) и сорбционным (кривая 1) данным.

Нанесенные на график экспериментальные точки относятся только к кривой 2

представление о размерах микропор. Соответствующие максимумам кривых распределения эффективные радиусы микропор

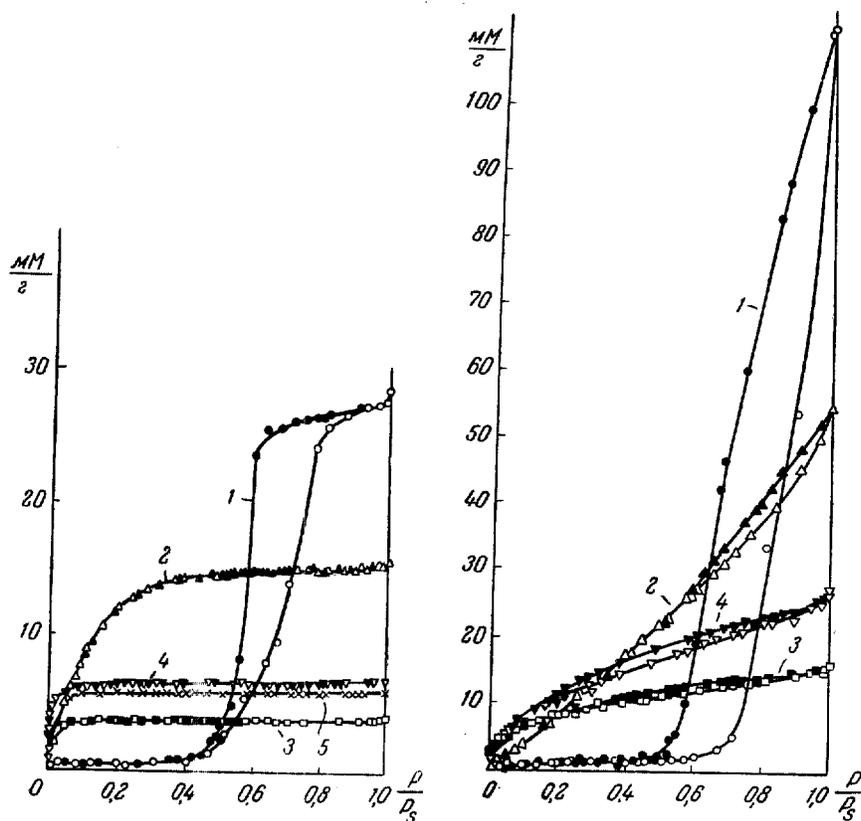


Рис. 7. Изотермы сорбции паров при 20° для мелкопористого (левая часть рисунка) и крупнопористого (правая часть рисунка) активных углей из сахара

Сплошные черные значки — десорбционные точки; 1 — изотерма паров воды; 2 — метилового спирта; 3 — n-гептана; 4 — бензола и 5 — n-бутилового спирта

для различных активных углей заключаются в пределах от $8 \cdot 10^{-8}$ до $2,0 \cdot 10^{-7}$ см.

В качестве характерного примера на рис. 7 изображены измеренные нами совместно с О. М. Джигит изотермы сорбции и десорбции различных паров: бензола, гептана, метилового

и проилового спиртов и воды на мелкопористом активном угле из сахара с ничтожным объемом переходных пор и на крупнопористом сахарном угле с развитым объемом переходных пор. В первом случае для органических паров изотермы адсорбции и десорбции полностью обратимы. Процесс адсорбции сводится к заполнению объема микропор оживленным паром, и предельные сорбционные объемы оказываются практически одинаковыми. Во втором случае обратимы только участки

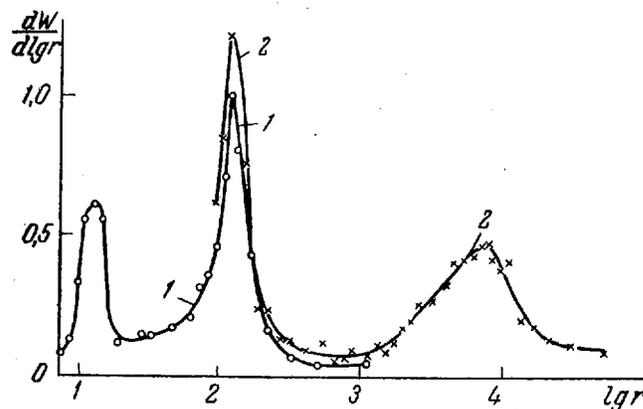


Рис. 8. Дифференциальная кривая распределения объемов микро-, переходных и макропор по размерам для активного угля

изотерм для адсорбционной области. Капиллярная конденсация имеет существенную долю в предельной величине сорбции. Десорбционные ветви кривых 1 выражают капиллярную конденсацию водяных паров, которая происходит и в микропорах наиболее мелкопористого образца угля.

Все изложенные методы позволяют составить достаточно четкое представление о пористой структуре активного угля. В общем случае в угле представлены объемы пор всех разновидностей. Наиболее ярким примером может служить дифференциальная кривая пористости для образца угля, полученного С. Г. Чепурным в лабораторных условиях, в котором в достаточной мере развиты объемы пор всех разновидностей. Эта кривая распределения изображена на рис. 8.

Левая часть кривой с первым максимумом отвечает микропорам угля, обладающим объемом $\sim 0,2$ см³/г; она вычислена по десорбционной ветви капиллярной конденсации водяных паров. Вторая часть кривой, также характеризующаяся максимумом, принадлежит переходным порам; их объем составляет $\sim 0,4$ см³/г. Кривая вычислена по десорбционной ветви капиллярной конденсации паров бензола в переходных порах по измерениям Е. Д. Завериной. Кривая 2 соответствует опытным данным по вдавливанию ртути Т. Г. Плаченова и В. А. Александрова. Следует отметить хорошее совпадение кривых распределения переходных пор, полученных различными методами. Наконец, правая часть кривой 2, также с максимумом, относится к макропорам угля, общий объем которых близок к $0,4$ см³/г. Эта часть кривой вычислена по опытам вдавливания ртути.

Показанная на рис. 8 кривая распределения является ярким подтверждением развитых в лаборатории представлений о типах пор активных углей, методов определения объемов пор каждой разновидности и распределения по эффективным радиусам. Следует заметить, что термины микропоры и макропоры встречаются в американской литературе. Однако они имеют иное и часто произвольное содержание. Скорее, эти термины выражают качественные образцы, применяющиеся при описании структуры адсорбентов.

Таким образом, в общем случае активные угли обладают тридисперсной структурой. Часто в случае мелкопористых углей, как, например, для только что показанного на рис. 7, объем переходных пор крайне мал ($< 0,05$ см³/г). Практически такие образцы являются бидисперсными системами и содержат две разновидности пор: микро- и макропоры. С другой стороны, при практически предельном активировании микропоры углей развиваются до размеров переходных пор одновременно с увеличением размеров и объема макропор. Мы вновь получаем бидисперсный уголь с достаточно развитыми объемами только переходных и макропор при пренебрежимо малом объеме микропор. Как показал А. В. Киселев, для таких адсорбентов наблюдается совпадение удельной поверхности скелета пор s с удельной поверхностью адсорбционной пленки s' для точки



Рис. 9. Электронно-микроскопическая фотография силикагеля со смешанной пористостью ($\times 50\,000$)

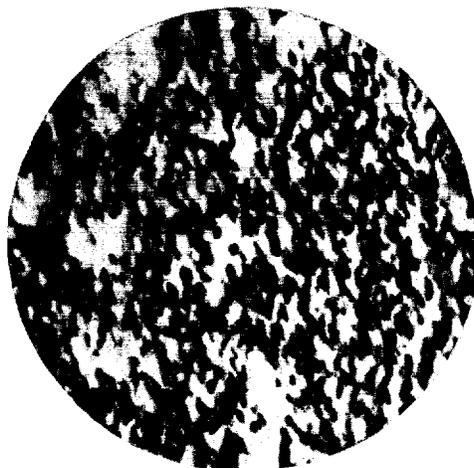


Рис. 10. Электронно-микроскопическая фотография силикагеля E, подпеченного золотом; поры — темные кружочки ($\times 73\,000$)

начала гистерезиса. Естественно, что этот критерий исключает из учета поверхность микропор, если они представлены в угле, целиком заполняющихся в чисто адсорбционном процессе до начала капиллярной конденсации. Ранее демонстрировавшийся крупнопористый уголь (рис. 7) приближается к адсорбентам такого типа.

Структура силикагелей особенно детально изучалась в нашей лаборатории А. В. Киселевым. Ряд образцов был специально приготовлен для исследования И. Е. Неймарком. Измерения по методу вдавливания ртути выполнялись в содружестве с Н. М. Камакиным.

Особенностью силикагелей, связанной с условиями получения и формирования структуры, является практическое отсутствие пор с размерами, относящимися к разновидности макропор. Так, для наиболее крупнопористого из числа изученных силикагеля Е объем пор с радиусами, большими чем $1 \cdot 10^{-5}$ см, оцененный по вдавланию ртути, составляет менее $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$. Для более мелкопористых образцов этот объем значительно меньше.

Силикагели обладают либо однороднопористой структурой, принадлежа, таким образом, к адсорбентам монодисперсного типа, либо имеют смешанную пористость, размытую в большом интервале эффективных радиусов. Структура относительно крупнопористых силикагелей доступна для непосредственных наблюдений под электронным микроскопом и может быть исследована применением методов вдавливания ртути и капиллярной конденсации паров.

В качестве примера на рис. 9 (см. вклейку) приведен полученный Л. В. Радушкевичем и В. М. Лукьяновичем электронномикроскопический снимок образца меловидного силикагеля со смешанной пористостью, позволяющий оценить размеры разрешимых пор. Фотография рис. 10 (см. вклейку) дает представление о структуре крупнооднороднопористого силикагеля Е, где поры могут быть классифицированы по размерам, и в результате статистической обработки многих фотографий получена дифференциальная кривая распределения объемов пор по радиусам. Эта характеризующаяся максимумом кривая изображена на рис. 11. Максимум кривой лежит в области

эффективных радиусов $\sim 100 \text{ \AA}$ или $1 \cdot 10^{-6}$ см, что находится в удовлетворительном соответствии с результатами вычислений по теории капиллярной конденсации.

Сорбционные измерения дают возможность более полного описания дифференциальных кривых распределения объемов пор по радиусам. На рис. 12 изображены структурные харак-

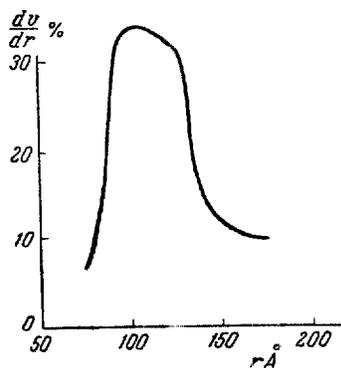


Рис. 11. Дифференциальная кривая распределения объема пор по радиусам для силикагеля Е по электроно-микроскопическим данным

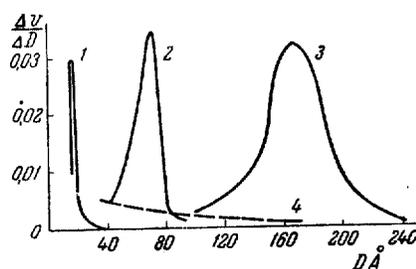


Рис. 12. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для силикагелей:

1 — силикагеля А; 2 — силикагеля К; 3 — силикагеля Е; 4 — силикагеля В

теристики ряда силикагелей, с исследованиями которых мы встретимся в дальнейшем изложении. Кривые распределения вычислены по теории капиллярной конденсации по десорбционным ветвям изотерм сорбции парообразных веществ. На оси абсцисс графика отложены эффективные диаметры пор в \AA .

Образцы силикагелей 1—3 принадлежат к типу однороднопористых. Кривая 1 относится к наиболее мелкопористому силикагелю А; в нем в преобладающем количестве представлены поры с эффективным радиусом $1,5 \cdot 10^{-7}$ см, относящиеся к классу микропор. Для силикагеля К (кривая 2) максимуму кривой распределения отвечают поры с эффективным радиусом $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ см. Такие поры близки по размерам к разновидности переходных пор. И, наконец, для наиболее крупнопористого силикагеля Е (кривая 3) наиболее часто встречающиеся поры имеют эффективный радиус, близкий к $9 \cdot 10^{-7}$ см, лежащий в области размеров собственно переходных пор. Прерывистая

кривая 4 дает представление о структуре силикагеля В со смешанной пористостью.

Таким образом, в силикагелях могут быть представлены поры с размерами, относящимися к классам микро- и переходных пор. Образцов с ярко выраженной бидисперсной структурой мы не имели. Естественно, что в принципе не исключена возможность получения силикагелей с такой структурой. Такие образцы встречались среди пористых стекол, изученных С. П. Ждановым.

Как уже упоминалось выше, для пористых адсорбентов адсорбция зависит от природы поверхности адсорбента и адсорбируемых молекул, величины удельной поверхности и структуры адсорбента. Если определяющей составляющей взаимодействия адсорбируемых молекул с поверхностью являются дисперсионные силы, то в тонких порах адсорбента наблюдается эффект повышения адсорбционных потенциалов или потенциальной энергии адсорбции по причине паложения полей противоположных стенок пор. Этот эффект в наибольшей степени проявляется в случае активных углей, состоящих из аполярного вещества — углерода. Даже значительный постоянный дипольный момент адсорбируемых молекул может играть весьма малую роль в энергии взаимодействия молекул с поверхностью, практически целиком обязанному дисперсионным силам.

Для гетерополярного адсорбента, кристаллическая решетка которого состоит из ионов и адсорбируемых молекул с постоянными дипольными моментами, адсорбция в основном происходит в результате проявления электростатических составляющих молекулярных сил, т. е. ориентационной и индукционной составляющих. Индукционный эффект хотя и меньше, но соизмерим с ориентационным. В случае же адсорбции неполярных молекул, в особенности малых по размерам, например молекул азота, индукционная составляющая взаимодействия может существенно превышать дисперсионную составляющую. Это обязано очень сильным электростатическим полям, создаваемым ионами, хотя и характеризующимися резким спаданием напряжения поля с увеличением расстояния от иона. Так, например, при адсорбции азота на сернокислом барии и на кварце (силикагеле) в молекулах азота индуцируются

дипольные моменты, соответственно равные 0,8 и 0,9 дебая. Как известно, для молекулы столь полярного вещества, как вода,

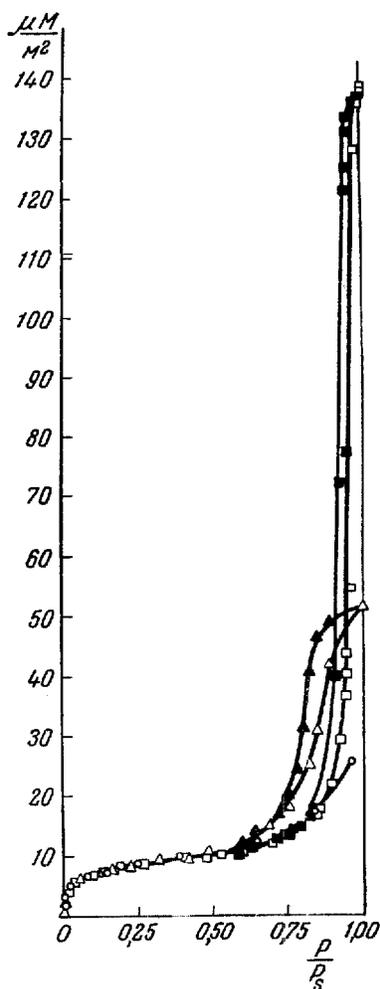


Рис. 13. Абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта при 20° для кварца (○), силикагеля К (△) и силикагеля Е (□)

стояла в переходе от относительных величин адсорбции и теплот адсорбции, отнесенных к единице массы адсорбента, к величинам абсолютным, отвечающим единице поверхности адсорбента.

постоянный дипольный момент составляет ~1,8 дебая. Поэтому можно заранее предполагать, что для ряда веществ адсорбция на гетерополярных адсорбентах и, в частности, на силикагеле будет мало отличаться от чисто электростатической адсорбции, для которой характерно отсутствие эффекта повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах адсорбента. Другими словами, в таких случаях роль структуры адсорбента будет мало сказываться на адсорбции.

С точки зрения выявления роли структуры важное значение имеет непосредственная экспериментальная оценка размеров пор адсорбентов, для которых уже становятся заметными отклонения формы изотермы адсорбции и, соответственно, кривой дифференциальной теплоты адсорбции от соответственных для непористого вещества адсорбента. Основная идея этих исследований, развиваемых в нашей лаборатории А. В. Киселевым, состо-

За два прошедших года были завершены исследования абсолютных изотерм и теплот адсорбции паров метилового спирта и изотерм адсорбции паров азота и гептана на адсорбентах состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, т. е. кварце, крупно- и мелкооднороднопористых силикагелях. Предварительно различными методами были надежно определены величины удельных поверхностей адсорбентов. По опытным данным, абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта и азота на кварце в сили-

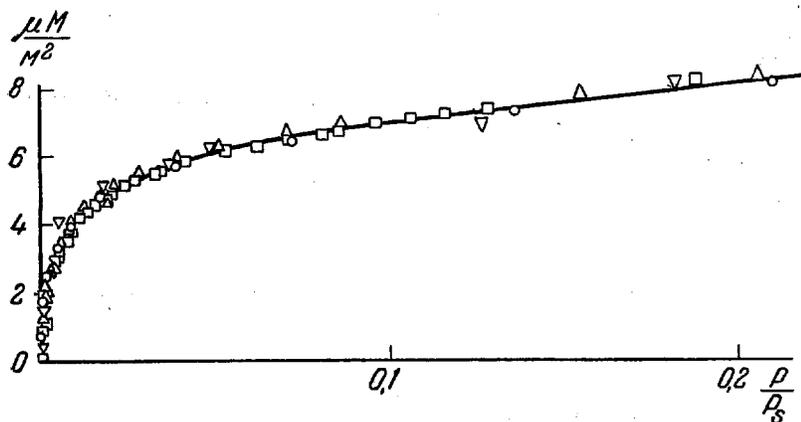


Рис. 14. Начальный участок абсолютной изотермы адсорбции паров метилового спирта при 20° для кварца (\circ), силикагеля Е (∇), силикагеля К (\triangle) и силикагеля А (\square)

кагелях Е, К и А с эффективными радиусами пор для максимумов кривых распределения от $9 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ см совпадали в областях моно- и полимолекулярной адсорбции до начала капиллярной конденсации.

На рис. 13 изображены абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта для кварца и силикагелей Е и К. На оси ординат отложены величины адсорбции в микромолях на 1 м^2 поверхности адсорбента. Совпадение изотерм в адсорбционной области вполне удовлетворительно. Однако масштабы графика не позволяют оценить области малых заполнений. Поэтому начальные участки изотерм паров метилового спирта для кварца, крупнопористого силикагеля Е, силикагеля со средним размером пор К и тонкопористого силикагеля А

приведены на отдельном рис. 14. Совпадение абсолютных изотерм не вызывает никаких сомнений.

Аналогичные результаты наблюдаются для адсорбции паров азота на кварце, силикагеля К и тонкопористом силикагеле А. Начальный участок абсолютной изотермы адсорбции для этих адсорбентов изображен на рис. 15. Таким образом, адсорбция азота не реагирует на структуру силикагелей с преобладающими размерами пор в интервале эффективных радиусов от $4 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ см. Вероятным объяснением этого является

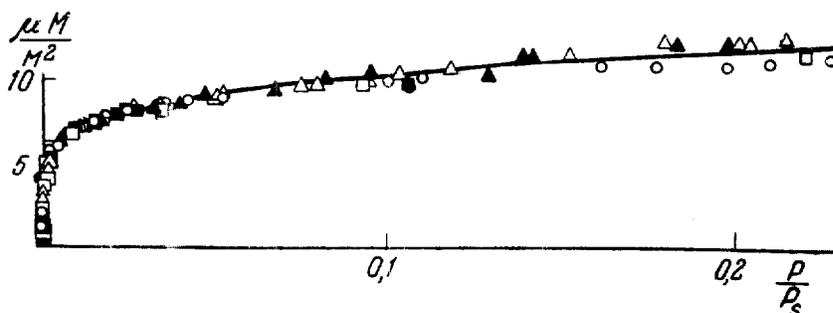


Рис. 15. Начальный участок абсолютной изотермы адсорбции паров азота при $-195,7^\circ$ для кварца (\circ), силикагеля К (\triangle) и силикагеля А (\square)

определяющая роль электростатических составляющих во взаимодействии адсорбируемых молекул и поверхности силикагеля, для которых эффект повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах не имеет места.

Для более крупных аполярных молекул п-гептана дисперсионная составляющая адсорбционного взаимодействия уже играет определяющую роль. Эффект повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах приводит к резкому повышению адсорбции для мелкопористого силикагеля А по сравнению с более крупнопористым К. На рис. 16 изображены абсолютные изотермы адсорбции паров гептана на силикагелях К и А. Изотерма для мелкопористого силикагеля А не только расположена выше, но и более круто поднимается. Таким образом, для гептана в интервале эффективных радиусов пор силикагелей от $4 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ см уже сказывается эффект повышения адсорбционных потенциалов.

Непосредственные калориметрические измерения дифференциальных теплот адсорбции паров метилового спирта на кварце и силикагелях К и А установили в пределах ошибок

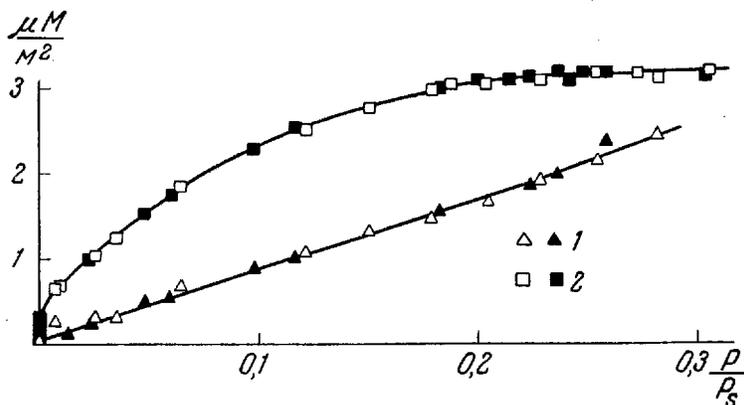


Рис. 16. Начальный участок абсолютной изотермы адсорбции при 20° паров n-гептана для силикагеля К (\triangle) и силикагеля А (\square)

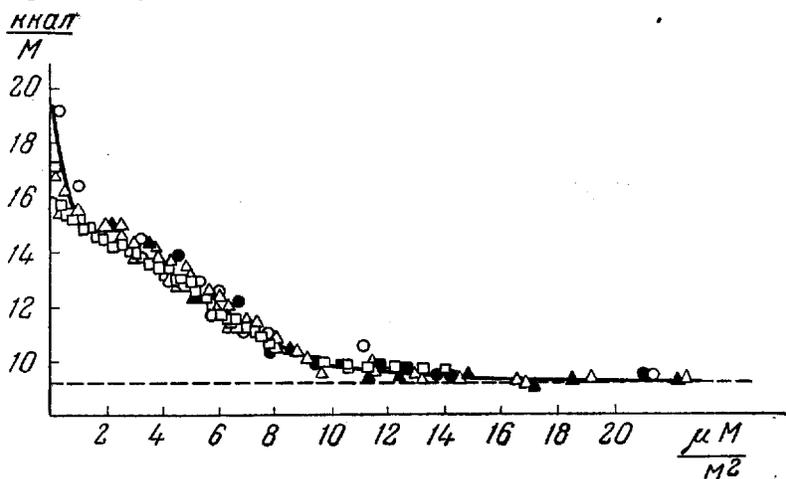


Рис. 17. Абсолютная кривая дифференциальной теплоты адсорбции паров метилового спирта: для кварца (\circ), силикагеля К (\triangle) и силикагеля А (\square)

опытов совпадения абсолютных кривых дифференциальных теплот адсорбции в той области заполнения, в которой наблюдалось совпадение абсолютных изотерм адсорбции. Резуль-

таты этих опытов изображены на графике рис. 17, на оси ординат которого отложены дифференциальные теплоты адсорбции для кварца, силикагеля К со средней пористостью и мелкопористого силикагеля А, а на оси абсцисс — абсолютные величины адсорбции в микролях на 1 м^2 поверхности адсорбента.

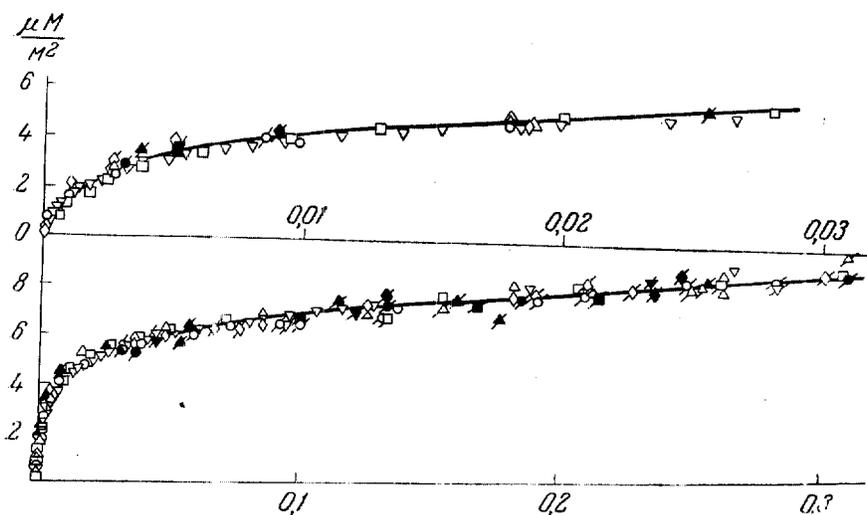


Рис. 18. Начальные участки абсолютной изотермы адсорбции паров метилового спирта на кварце, силикагелях и алюмосиликагелях

Площадь под дифференциальной кривой до прерывистой линии скрытой теплоты конденсации представляет собой чистую теплоту насыщения единицы поверхности адсорбента $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ метиловым спиртом и соответствует 180 эрг/см^2 . Прибавив полную поверхностную энергию метилового спирта, равную 48 эрг/см^2 , получим абсолютную теплоту смачивания единицы поверхности адсорбента жидким метиловым спиртом в 228 эрг/см^2 , хорошо совпадающую с результатами непосредственных измерений, в среднем составляющих 230 эрг/см^2 .

В тесном содружестве с нашей лабораторией Н. М. Каманиным проведено обширное исследование изотерм адсорбции паров метилового спирта на алюмосиликагелях различного состава и структуры. На рис. 18 изображены для различных

интервалов относительных давлений абсолютные изотермы адсорбции для кварца, силикагелей и пяти образцов алюмосиликагелей. Хорошее совпадение абсолютных изотерм для адсорбционной области указывает на то, что физическая адсорбция, определяющаяся взаимодействием дипольных молекул метилового спирта с поверхностными гидроксильными группами или атомами кислорода, мало чувствительна к тому, лежат ли под ними атомы кремния или алюминия, способные в структуре алюмосиликатов заменять друг друга и обладающие в них одинаковыми координационными числами. Можно предполагать, что проявление водородной связи во взаимодействии метилового спирта с поверхностью силикагелей и кварца не приведет к сколь-либо отличным результатам от рассмотренного случая электростатического взаимодействия дипольных молекул с поверхностью.

Таковы основные результаты наших исследований сорбционных свойств силикагелей разной структуры. Они пролили свет на роль структуры в адсорбции парообразных веществ в связи с природой адсорбционных сил.

В отличие от силикагелей и алюмосиликатных адсорбентов активные угли состоят из аполярного вещества — углерода. Поэтому физическая адсорбция даже дипольных молекул органических веществ в основном обязана дисперсионному взаимодействию. Малые размеры микропор активных углей приводят, с одной стороны, к весьма резко выраженному эффекту повышения адсорбционных потенциалов. С другой стороны, в случае крупнопористых активных углей, когда размеры микропор приближаются к величинам, характерным для разновидности переходных пор, или когда микропоры в угле вообще отсутствуют, заметного эффекта повышения адсорбционных потенциалов не наблюдается. Поэтому для активных углей влияние структуры на адсорбцию выражено более резко.

Эта интересная проблема подверглась в лаборатории детальной разработке. В результате получила дальнейшее развитие потенциальная теория адсорбции газообразных и парообразных веществ, в которой учет влияния структуры адсорбента играл основную роль. Экспериментальные исследования в этом направлении развивались в основном Е. Д. Завериной.

Для опытов мы располагали образцами активных углей, полученных путем прогрессирующего активирования газообразными веществами различных карбонизованных органических веществ (сахара, фенолальдегидной и древесной смол и т. п.), и практически непористыми высокодиспергированными препаратами углерода, например, термически обработанными сажами со сферическими частицами. Несколько серий образцов активных углей также прогрессирующего активирования было получено путем термического разложения органических веществ совместно с неорганическими активирующими добавками. Таким образом, активные угли образовывали ряд адсорбентов, полученных различными методами, начиная от чрезвычайно мелкопористых вплоть до предельно крупнопористых с закономерно изменяющейся структурой.

Детально изученные изотермы адсорбции парообразных веществ позволили вычислить так называемую характеристическую кривую, являющуюся в потенциальной теории адсорбции основной характеристикой поля адсорбционных сил адсорбента. Эта кривая выражает в интегральном виде распределение заполненных объемов адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. Другими словами, она является аналогом потенциальной функции, связывающей потенциальную энергию адсорбции с расстоянием от поверхности адсорбента.

Так как дисперсионные силы не зависят от температуры, то вычисленные по изотермам адсорбции паров для различных температур характеристические кривые для рассматриваемой системы адсорбент — пар хорошо совпадают. Иначе говоря, характеристическая кривая не зависит от температуры. Для различных паров характеристические кривые являются аффинными. Коэффициент аффинности β , равный постоянному отношению адсорбционных потенциалов, при одинаковых заполнениях объема адсорбционного пространства передает влияние природы парообразного вещества на характеристическую кривую.

Для умеренно проактивированных углей с относительно мелкими микропорами эффект повышения адсорбционных потенциалов сказывается на форме уравнения характеристической кривой, имеющей вид

$$W = W_0 e^{-k\epsilon^2}, \quad (1)$$

где W — заполненный и W_0 — предельный объемы адсорбционного пространства, ε — адсорбционный потенциал и k — параметр функции распределения адсорбционных потенциалов, зависящий от размеров микропор угля. Это уравнение было теоретически обосновано Л. В. Радужкевичем.

Активные угли, для которых характеристическое уравнение выражается формулой (1), нами были отнесены к первому структурному типу. Так как в результате сжатия в поле адсорбционных сил адсорбированный пар практически полностью конденсируется в жидкость, то заполненный объем адсорбционного пространства W может быть выражен произведением из величины адсорбции a на молярный объем адсорбируемого вещества в жидком состоянии V . С другой стороны, по Поляни, адсорбционный потенциал может быть выражен через равновесное относительное давление пара P/P_s

$$\varepsilon = RT \ln P_s / P. \quad (2)$$

Пользуясь этими зависимостями и учитывая аффишность характеристических кривых для различных паров, легко получаем из характеристического уравнения (1) уравнение изотермы адсорбции любого парообразного вещества для активного угля первого структурного типа

$$a = \frac{W_0}{V} e^{-B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg P_s / P)^2}. \quad (3)$$

Предельный объем адсорбционного пространства W_0 в достаточно удовлетворительном приближении не зависит от природы пара.

Константы уравнения W_0 и B соответствуют стандартному пару, обычно бензолу, и определяются из экспериментальной изотермы адсорбции паров бензола. Путем логарифмирования обеих частей уравнения изотермы адсорбции (3) приводятся к линейной форме. Рис. 19 дает представление о применимости уравнения для серии активных углей из сахара прогрессирующего активирования с обгарами до 50% в широком интервале относительных давлений от $1 \cdot 10^{-5}$ до 0,4.

Обе константы уравнения W_0 и B зависят от структуры угля. Предельный объем адсорбционного пространства практически

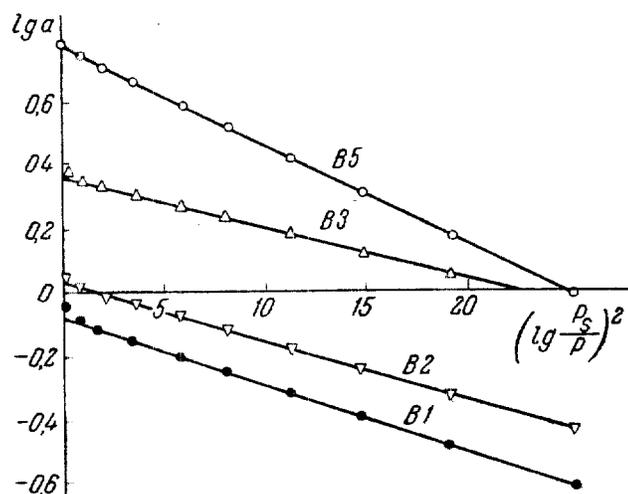


Рис. 19. Уравнение изотермы адсорбции паров бензола при 20° в линейной форме для активных углей из сахара первого структурного типа

совпадает с объемом микропор угля, целиком заполняющихся в результате чисто адсорбционного процесса. Константа B

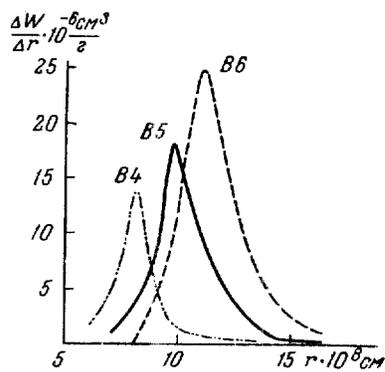


Рис. 20. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для активных углей из сахара прогрессирующей активации

зависит от размеров микропор. Чем мельче микропоры, тем меньше константа B и тем круче поднимается кривая изотермы в области малых относительных давлений.

На рис. 20 изображены вычисленные по десорбционным ветвям изотерм сорбции паров воды дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для примера трех характерных образцов углей из сахара прогрессирующего

активирования с обгарами в пределах от 23 до 48%. Кривые наглядно иллюстрируют возрастание размеров микро-

пор по мере активирования угля. В таблице сравниваются величины констант B уравнения изотермы адсорбции и соответствующие максимумам кривых распределения — радиусы пор r .

Таким образом, величина константы B , определяющая форму изотермы адсорбции, связана с размерами микропор активного угля. Естественно, что абсолютные изотермы адсорбции паров для активных углей первого структурного типа с различными размерами микропор не могут совпадать, так как влияние структуры угля сказывается на кривизне изотерм, в особенности в начальной области.

Таблица

Уголь	W , см ³ /г	$B \cdot 10^6$	$r \cdot 10^8$ см *
B4	0,305	0,55	13
B5	0,530	0,89	15
B6	0,553	0,99	17

* С поправкой на толщину адсорбционной пленки.

Активные угли, проактивированные до обгаров, обычно превышающих 75%, относятся ко второму структурному типу. Микропоры таких углей более крупные и по размерам близки к переходным порам, а в ряде случаев в результате выгорания превратились в переходные поры. Эффект повышения адсорбционных потенциалов в таких порах становится практически незаметным. Поэтому второй структурный тип свойственен не только весьма крупнопористым активным углям, но и непористым высокодиспергированным препаратам углерода, например сажам со сферическими частицами. В обоих случаях кривизна поверхности уже не оказывает влияния на адсорбцию.

Характеристическое уравнение для активного угля второго структурного типа имеет вид

$$W = W_0' e^{-mz}, \quad (4)$$

где W_0' — вновь предельный объем адсорбционного пространства и m — параметр функции распределения адсорбционных

потенциалов. Путем, аналогичным уже изложенному, можно получить уравнение изотермы адсорбции любого парообразного вещества для активных углей второго структурного типа

$$a = \frac{W}{V} e^{-A \frac{T}{\beta} \lg P_s / P}, \quad (5)$$

применимое в широком интервале равновесных относительных давлений как для крупнопористых активных углей, так и для непористых препаратов углерода.

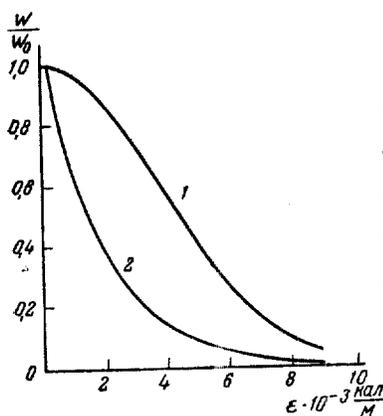


Рис. 21. Характеристические кривые для активных углей 1-го и 2-го структурных типов

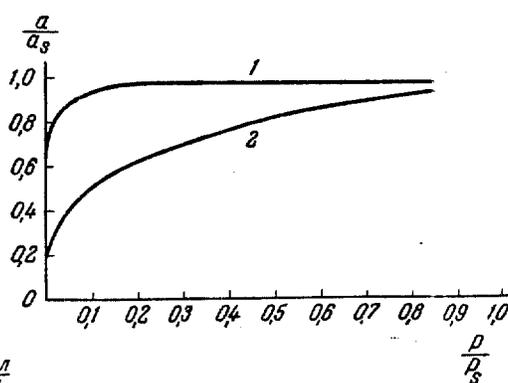


Рис. 22. Изотермы адсорбции паров бензола для активных углей 1-го и 2-го структурных типов

Рис. 21 иллюстрирует различие в форме характеристических кривых для активных углей первого и второго структурных типов. Для угля первого структурного типа большей доле предельного объема адсорбционного пространства отвечают повышенные значения адсорбционных потенциалов. Соответствующие этим характеристическим кривым изотермы адсорбции паров бензола ($\beta = 1$) изображены на рис. 22. Изотерма для угля первого структурного типа характеризуется резким повышением величин адсорбции в области малых относительных давлений, так что при относительном давлении $\sim 0,2$ уже практически достигается предел адсорбции. Изотерма для угля второго структурного типа показывает постепенное возрастание адсорбции во всем интервале относительных давлений.

Форма изотермы адсорбции для адсорбентов второго структурного типа определяется константой A уравнения. Исследования изотерм адсорбции паров бензола на крупнопористых активных углях и образцах непористых саж привело к величинам A , близким к $4 \cdot 10^{-3}$. Это автоматически обуславливает

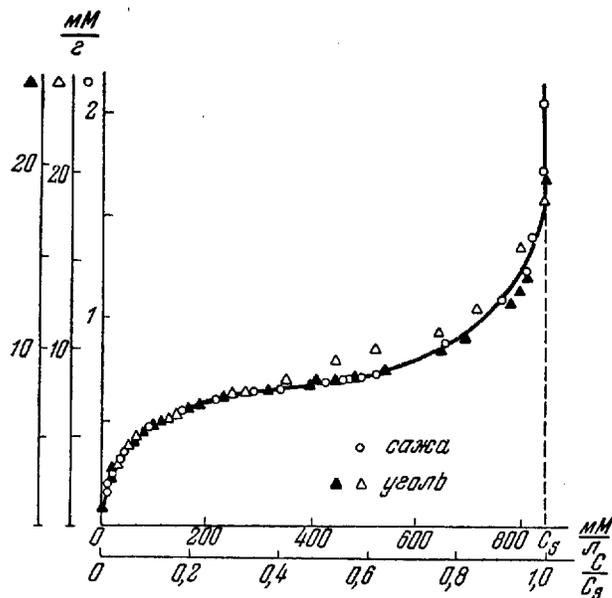


Рис. 23. Изотермы адсорбции фенола из водных растворов для сажи (○) и крупнопористых активных углей из сахара (△)

хорошее совпадение абсолютных изотерм адсорбции, что и подтверждается на опыте. Такой вывод распространяется также и на физическую адсорбцию растворенных веществ.

В качестве примера на рис. 23 приведены совмещенные за счет изменения масштабов по оси ординат изотермы адсорбции фенола из водных растворов на двух образцах крупнопористых углей и саже, измеренные К. Г. Красильниковым. В адсорбционной области до начала капиллярного расслаивания — процесса, аналогичного капиллярной конденсации, все экспериментальные точки ложатся на одну и ту же изотерму. Естественно, что отношение масштабов на оси ординат равно

отношению удельных поверхностей рассматриваемых адсорбентов.

Обсуждаемые уравнения изотерм адсорбции для активных углей первого и второго структурных типов передают влияние природы парообразного вещества на адсорбцию; оно выражается через константы адсорбируемого вещества — молярный объем жидкости V , упругость насыщенного пара P_s и коэффициент аффинности β . Исходя из приближенных теоретических представлений, Д. П. Тимофеев показал, что коэффициент аффинности пропорционален молярному объему вещества.

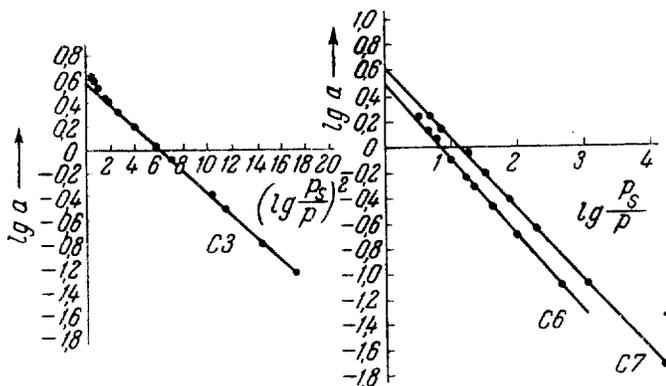


Рис. 24. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° в линейной форме по уравнению (3) для мелкопористого силикагеля С3 и по уравнению (5) для крупнопористых силикагелей С6 и С7

Введя в уравнения изотерм (3) и (5) взамен V молярные объемы V , получим приближенные уравнения изотерм адсорбции для любых парообразных веществ. Для их применения необходимо знать две физические константы вещества — молярный объем жидкости и упругость ее насыщенного пара при температуре опыта. Как уже отмечалось ранее, зависящие от структуры адсорбента константы W_0 и B' , или соответственно W_0' и A' , определяются по изотерме адсорбции стандартного пара, обычно бензола. Таким путем была в приближенной количественной форме решена задача о зависимости адсорбируемости от физических свойств парообразных веществ.

Изложенные представления о предельных структурных типах применимы также и к силикагелям в случае адсорбции органических паров, где определяющую роль во взаимодействии, повидимому, играют дисперсионные силы. На левой половине рис. 24 изображена в линейной форме изотерма адсорбции паров бензола для мелкопористого силикагеля в соответствии с уравнением изотермы для адсорбентов первого структурного типа. На правой половине рисунка приведены изотермы для крупнопористых силикагелей, рассматриваемых как адсорбенты второго структурного типа.

Таким образом, структура адсорбентов может оказывать весьма существенное влияние на процесс адсорбции. Однако ее роль проявляется только в тех случаях, когда дисперсионные силы являются преобладающими в адсорбционном взаимодействии.

Обоснованные экспериментально характеристические уравнения (1) и (4) для активных углей различных структурных типов позволяют получить уравнение изотермы адсорбции для газообразных веществ. Кратко рассмотрим решение этой задачи для примера активного угля первого структурного типа.

Как и в случае паров, для перехода от уравнения характеристической кривой I к уравнению изотермы адсорбции необходимо выразить заполненный объем адсорбционного пространства W через величину адсорбции a и адсорбционный потенциал ϵ через равновесное давление P . Для этой цели можно воспользоваться приближенным вычислением, развитым Берени, в котором средний молярный объем газа в адсорбционном слое принимается равным константе b уравнения Ван-дер-Ваальса, выраженной в соответствующих единицах, тогда:

$$W = a \cdot b \quad (6)$$

и

$$\epsilon = 4.57 T \lg \frac{31.4T}{b \cdot P}. \quad (7)$$

При этих допущениях уравнение изотермы адсорбции для любого газа принимает вид

$$a = \frac{W_0}{b} e^{-20.8k \frac{T_0}{\beta^2} \left(\lg \frac{31.4 \cdot T}{b \cdot P} \right)^2} \quad (8)$$

На рис. 25 иллюстрируется применимость уравнения в линейной форме к адсорбции этилена на активных углях из сахара первого структурного типа в широком интервале равновесных давлений.

Исследования адсорбируемости газов представляют значительный интерес для целей разделения их смесей адсорбционными методами. Важное практическое значение имеет выделение индивидуальных углеводородов из нефтяных и коксовых

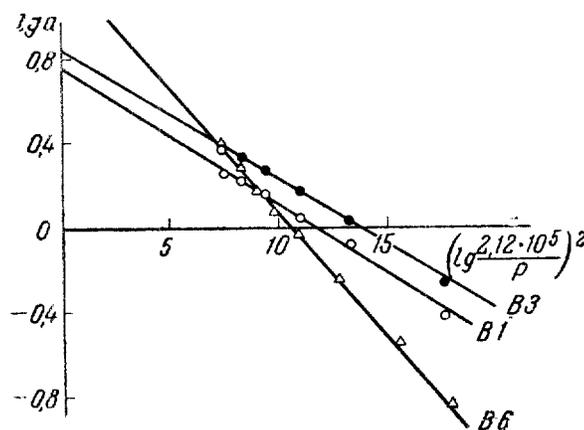


Рис. 25. Изотермы адсорбции этилена при 20° в линейной форме по уравнению (8) для активных углей из сахара первого структурного типа

газов. Однако совместная адсорбция газов при состоянии равновесия мало изучена. Это направление развивалось в лаборатории Б. П. Берингом и В. В. Серпинским, разработавшими прецизионную методику исследования.

Метод измерения совместной адсорбции бинарных смесей газов был основан на следующем принципе. Порции каждого компонента дозировались объемным методом в пространство над адсорбентом и после установления адсорбционного равновесия, достижение которого ускорялось циркуляцией газовой смеси при помощи стеклянного циркуляционного насоса, производилось измерение общего равновесного давления и измерялся состав равновесной газовой фазы. Измерение состава производилось при помощи специально разработанного газоанализатора.

затора, основанного на зависимости теплопроводности газовой смеси от ее давления и состава. Примененная конструкция газоанализатора и электроизмерительная схема обеспечивали возможность измерения состава газовой фазы с точностью до 0,1% для молярных долей во всем интервале концентраций для бинарных смесей паров, компоненты которых по своему молекулярному весу отличаются примерно на 50%.

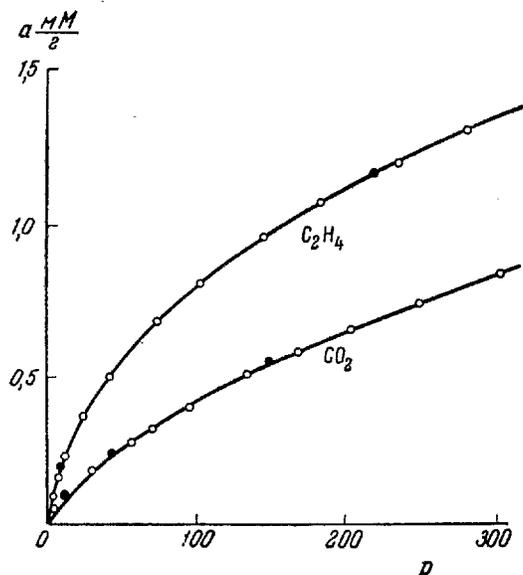


Рис. 26. Изотермы адсорбции этилена и углекислого газа при 25° для активного угля

При помощи рассмотренной установки подробно изучена совместная адсорбция этилена и углекислого газа при 25°, а также этилена и пропилена при 25 и 7° на активном угле. В качестве иллюстрации я приведу в заключение доклада некоторые результаты для первой смеси.

Различие в адсорбируемости индивидуальных компонентов видно из изотерм адсорбции на рис. 26. Этого сравнительно небольшого различия в адсорбируемости достаточно для того, чтобы оба компонента совершенно по-разному адсорбировались из смеси. На рис. 27 показана зависимость адсорбции этилена

от его парциального давления в смеси с углекислым газом при различных постоянных значениях парциального давления

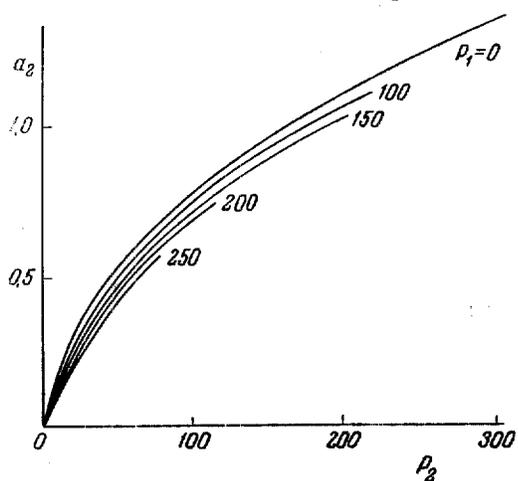


Рис. 27. Изотермы адсорбции этилена при 25° и различных парциальных давлениях углекислого газа в равновесной газовой фазе

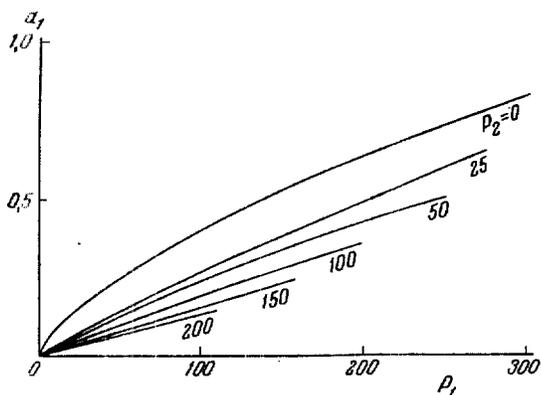


Рис. 28. Изотермы адсорбции углекислого газа при 25° и различных парциальных давлениях этилена в равновесной газовой фазе

углекислого газа; его присутствие в смеси сравнительно мало влияет на абсолютную величину адсорбции и на форму изотермы адсорбции этилена. Совершенно иная картина наблю-

дается в случае влияния этилена на адсорбцию углекислого газа при постоянном содержании этилена в равновесной газовой смеси (рис. 28). Уже малые концентрации этилена резко понижают адсорбцию углекислого газа и «выпрямляют» изотерму адсорбции. Подобное влияние можно объяснить тем, что молекулы этилена, адсорбируясь на наиболее активных участках, делают поверхность, доступную для адсорбции углекислого газа, более однородной.

Рассмотренное взаимное влияние компонентов газовой смеси на их адсорбируемость приводит к тому, что состав адсорбционной фазы оказывается богаче этиленом, чем состав газовой фазы. Это явление, очевидно, может быть положено в основу адсорбционного разделения компонентов подобной смеси.

Обогащение адсорбционной фазы этиленом особенно отчетливо видно на рис. 29, на котором по оси абсцисс отложена молярная доля N_2 этилена в газовой фазе, а по оси ординат — его молярная доля N_2^a в адсорбционной фазе. При отсутствии избирательности адсорбции ($N_2 = N_2^a$) мы получили бы прямую линию, проходящую под углом в 45° .

Качественно совершенно такие же результаты получены и для системы пропилен — этилен, в которой более адсорбируемым компонентом является пропилен.

Таковы вкратце основные результаты исследований нашей лаборатории на протяжении последних лет.

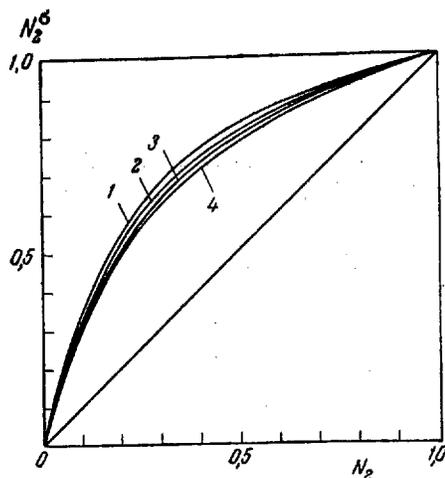


Рис. 29. График избирательности адсорбции этилена активным углем при 25° из смеси с углекислым газом при полном давлении 50 мм (кривая 1); 100 мм (кривая 2); 200 мм (кривая 3) и 300 мм (кривая 4)

STAT

Page Denied

Next 37 Page(s) In Document Denied

Я. И. ГЕРАСИМОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОЛЬФРАМАТОВ ДВУВАЛЕНТНЫХ
МЕТАЛЛОВ

Y. I. GUÉRASSIMOV

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES
DES TUNGSTATES
DES MÉTAUX BIVALENTS

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ ДВУВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Свободная энергия образования окислов большого числа элементов может быть вычислена из многочисленных данных по равновесию окислов с газами или из термодинамических данных с использованием третьего закона термодинамики. Незучеными, с этой точки зрения, остаются лишь окислы редких металлов и наиболее устойчивые окислы. То же можно сказать о сульфидах.

Термодинамические свойства кислородных солей и смешанных окислов, наоборот, остаются почти неизученными. В этой области следует указать на систематические исследования Шенка и его сотрудников [1] о влиянии примесей различных окислов на восстановление окислов железа окисью углерода. Аналогичные исследования смесей сульфидов проведены также Шенком [2], смесью $\text{FeS} + \text{Cu}_2\text{S}$ — Х. К. Аветисяном и Е. Ф. Танкиной [3], $\text{FeS} + \text{S}$ — А. Ф. Капустинским и С. И. Шаровым [4]. Между тем, солеобразные и смешанные окислы широко распространены в природе, и термодинамические характеристики их были бы полезны для расчета существующих и возможных металлургических процессов. Это прикладная сторона проблемы. С другой стороны, развитие общей химии требует установления связи между термодинамическими свойствами кристаллических решеток и их

структурой, т. е. ядерными расстояниями, зарядами и поляризуемостью ионов и т. д. Поиски подобных закономерностей требуют наличия большого числа данных, которые относились бы к группам подобных соединений с близкой кристаллической структурой, отличающихся друг от друга ядерными расстояниями и поляризуемостью ионов.

Указанные выше исследования в большей части выполнены недостаточно точными методами, в частности, результаты, полученные Шенком, искажены влиянием термодиффузии. Однако эти работы показали, что подобные исследования, даже не будучи прецизионными, дают ценный материал, позволяющий судить о наличии тех или иных фаз в изучаемых системах и о протяженности их областей существования. Изучение диаграммы состав — константа равновесия является одним из методов физико-химического анализа, особенно удобным в применении к тугоплавким окисным системам.

Исходя из этих соображений, мы предприняли исследование равновесия с водородом ряда вольфраматов и молибдатов двухвалентных металлов. Планом было намечено исследование вольфраматов и молибдатов кальция, магния, элементов переходного типа периодической системы элементов Д. И. Менделеева и некоторых более тяжелых элементов. В настоящей статье дан обзор результатов, полученных до сих пор автором в сотрудничестве с Т. Н. Резухиной, Ю. П. Симановым и В. А. Морозовой (см. опубликованные статьи [5—7]). Нам известно только одно исследование по равновесию вольфраматов, а именно: работа Рабес и Шенка [8], в которой изучались реакции $Ag_2WO_4 + CO$, $CoWO_4 + Co$ и $NiWO_4 + CO$. В этой работе основное внимание уделяется фазовым соотношениям, но не установлению величин констант равновесия.

II. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА

Мы пользовались циркуляционным методом, который позволяет избежать влияния термической диффузии и в то же время несколько ускоряет достижение равновесия. Циркуляция газа в системе осуществлялась с помощью циркуляционного насоса двойного действия с клапанами, расположенными

таким образом, что движение газа происходит в одном и том же направлении при движениях поршня вверх и вниз. Подобный насос перекачивает в час 4—5 литров газа; такая скорость движения газа при наличии выводного капилляра может вполне уничтожить влияние термической диффузии.

Наша установка, изображенная на рис. 1, использует метод Сент-Клер Девиля и близка к установкам других авторов, пользовавшихся циркуляционным методом. Для насыщения реакционного пространства парами воды служил наполненный бидистиллированной водой сатуратор *l*, помещенный в водяной термостат Гешлера, температура которого могла быть задана в интервале $+5$ — $+50^\circ\text{C}$ с точностью $\pm 0,01$ — $0,02^\circ$. Лодочка *л* с исследуемым препаратом помещалась в реакционную кварцевую трубку *A*, которая находилась в платиновой печи *F*, температура которой в течение опыта держалась с точностью $\pm 2^\circ$. Для устранения термодиффузии газ из горячей части системы в холодную проходил через капилляр (диаметр 0,5 мм, длина 50 см).

Для вычисления константы равновесия ($K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$) было достаточно, при условии постоянства давления паров воды в системе, измерения общего давления, для чего служил ртутный манометр. С помощью лупы давление измерялось до 0,1 мм ртутного столба.

Для лучшего постоянства температуры окружающего прибор, что улучшает точность работы, весь циркуляционный контур, за исключением той части кварцевой трубки, которая находилась в печи, помещался в воздушный термостат, температура которого могла задаваться от комнатной до $+50^\circ$ и благодаря ламповому реле, нихромовому нагревателю и мощной мешалке могла в течение всего опыта держаться с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Кроме того, наличие воздушного термостата позволяло задавать в системе высокие давления пара H_2O (что особенно важно при измерении высоких констант, порядка 0,5 и больше), а следовательно, большие суммарные давления (для увеличения точности отчета), избегая конденсации паров воды на холодных стенках аппаратуры.

80

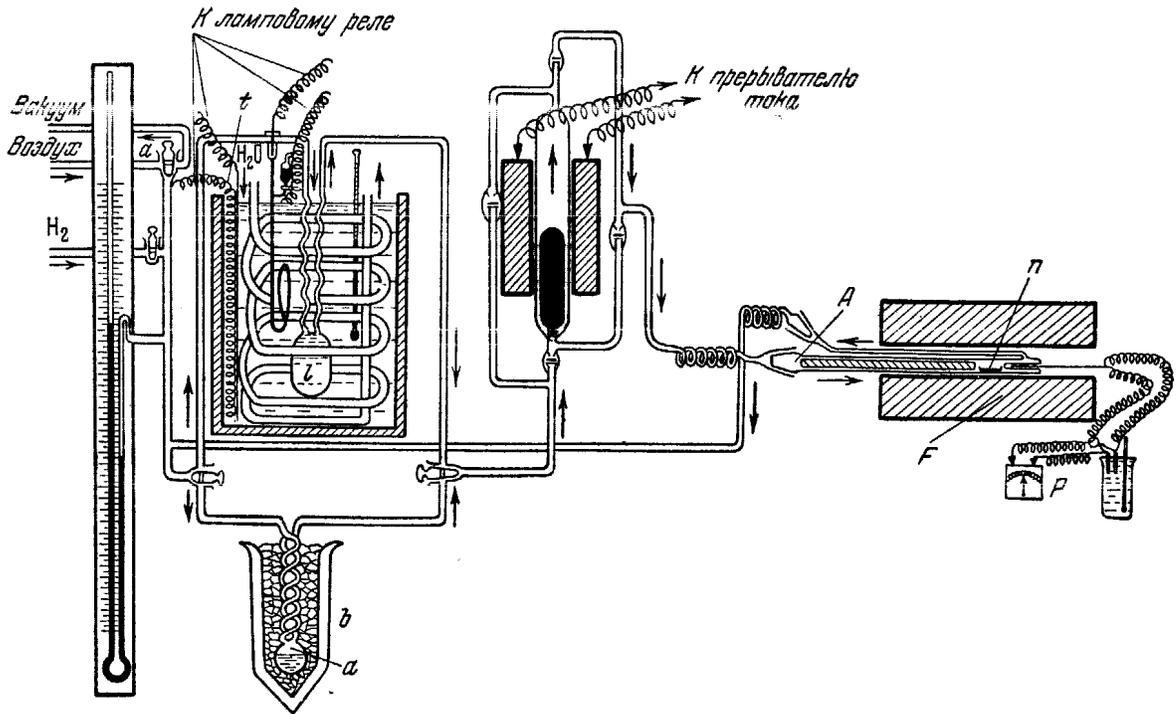


Рис. 1. Схема циркуляционной установки для изучения гетерогенных газовых равновесий.

Для измерения малых констант имелся также второй сатуратор *d*, термостатом для которого служил сосуд Дьюара *b*, заполняемый тающим льдом или охлаждающей смесью. Вся система могла откачиваться через кран *a* высоковакуумным масляным насосом.

Водород получался электролизом 20%-ного раствора NaOH на никелевых электродах, который перед вводом в систему очищался и осушался. Изучение равновесий производилось как со стороны восстановления (избыток H₂), так и со стороны окисления (избыток паров H₂O). Валовой химический состав препарата, которому соответствовала определенная константа, вычислялся по убыли веса препарата в течение процесса установления равновесия, а фазовый состав определялся рентгенографическим анализом.

Рентгенограммы снимались по методу Дебая; в качестве стандартного вещества бралась медь (иногда KCl). Съемки производились на железном и кобальтовом (реже хромовом) аноде.

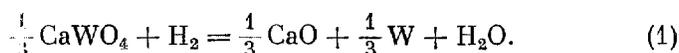
1. Равновесие $\text{CaWO}_4 + \text{H}_2$

Так как некоторые молибдаты и вольфраматы (в частности, Ca и Ba) применяются для изготовления светящихся экранов, то методика получения их хорошо разработана. Вольфрамат кальция, следуя методике Шлемера [9], получали прокаливанием смеси WO₃ и CaCO₃. WO₃ получался осаждением азотной кислотой из раствора Na₂WO₄ и очищался перекристаллизацией в виде паравольфрамата аммония, а затем вновь осаждался кислотой и прокаливался при 550—600°. CaCO₃ получался осаждением углекислым аммонием из раствора CaCl₂, который предварительно очищался частичным осаждением щавелевой кислотой. Эквивалентная смесь CaCO₃ + WO₃ прокаливалась 6—8 часов при 1000—1100°. Полнота реакции контролировалась путем определения WO₃ в аммиачной и CaO в уксуснокислой вытяжках.

Равновесие $\text{CaWO}_4 + \text{H}_2$ изучалось в интервале 960—1100°. В табл. 1 приведены результаты отдельных опытов. В графе 5 указано, с какой стороны достигнуто равновесие; о — оки-

сление, в — восстановление, (о — в) — окисление — восстановление, (в — о) — восстановление — окисление.

Изобразив константы равновесия при 1000°, в зависимости от состава (рис. 2), мы убеждаемся в постоянстве константы при падении содержания кислорода от 3,8 до 1,6 атомов О на 1 атом W. Таким образом, восстановление CaWO_4 идет в одну стадию.



Восстановление в одну стадию доказано также рентгенофазовым анализом. Возможные области твердых растворов ограничены небольшим интервалом вблизи чистой соли. Следует предположить, что и при других исследованных температурах, близких к 1000°, картина восстановления остается той же.

Таблица 1

Константы равновесия $\text{CaWO}_4 + \text{H}_2$

n (число атомов О в CaWO_n)	Температура, градусы	Температура сатуратора, градусы	Константа равновесия	Способ достиже- ния равновесия
3,80	1000	0	0,0123	в
3,52	1000	—13	0,012	в
3,202	1000	—21	0,0112	в
3,187	1000	—15	0,0110	в
3,162	1000	—21	0,0122	в — о
2,659	1000	0	0,0103	о
2,333	1000	0	0,0124	в — о
1,902	1000	0	0,0123	о
2,00	1050	0	0,0174	в
1,974	1100	0	0,0223	о — в
2,10	960	0	0,00950	в

На рис. 3 изображена зависимость констант равновесия от температуры в координатах $\lg K - \frac{1}{T}$. Так как ливейная зависимость хорошо соблюдается, то можно с помощью метода

наименьших квадратов охватить опытные данные следующим уравнением:

$$\lg K_1 = -\frac{20\,680}{4,576T} + 1,645 \quad (1)$$

или

$$\Delta Z_1^0 = 20\,680 - 1,645 \cdot 4,576T. \quad (1a)$$

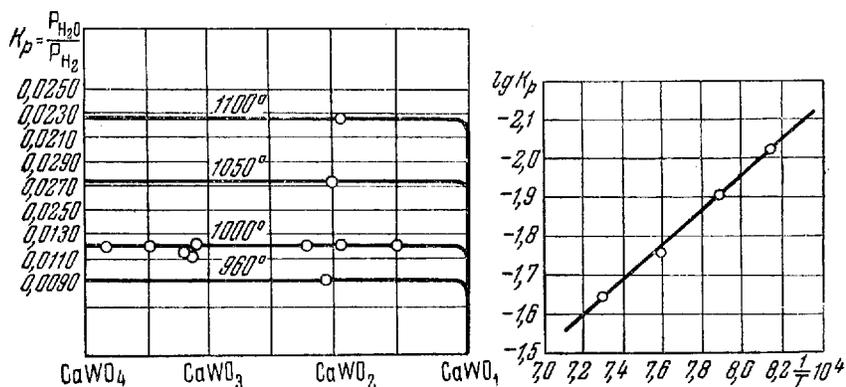
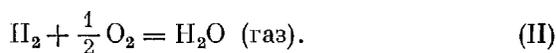


Рис. 2. Зависимость константы восстановления CaWO_4 водородом от состава твердых фаз

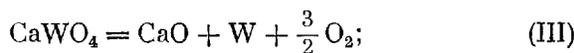
Рис. 3. Зависимость $\lg K_p$ от $1/T$ для реакции $\frac{1}{3}\text{CaWO}_4 + \text{H}_2$

Для реакции образования водяного пара берем уравнение, приводимое Чипменом [10]

$$\Delta Z_2^0 = 59\,251 + 0,871T \ln T - 0,0475T^2 + \frac{408\,000}{T} + 6,8085T; \quad (2)$$



Комбинируя величины ΔZ_1^0 и ΔZ_2^0 , получаем для реакции:



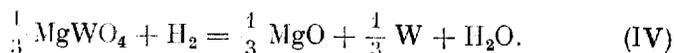
$$\Delta Z_3^0 = 3(\Delta Z_1^0 - \Delta Z_2^0). \quad (3)$$

Значения Z_3^0 помещены в табл. 2 (стр. 98).

2. Равновесие $\text{MgWO}_4 + \text{H}_2$

MgWO_4 готовился путем прокаливании смеси $\text{MgO} + \text{WO}_3$, причем время, необходимое для полного соединения окислов, значительно больше, чем для солей кальция, а именно 15—20 часов при 800° . Данное равновесие изучалось в интервале температур $800\text{—}1000^\circ$. В отличие от вольфраматов кальция, в случае равновесий вольфрамата магния константа равновесия зависит от температуры прокаливании препарата. Устойчивые данные получаются лишь для препаратов MgWO_4 , прокаленных при $1000\text{—}1050^\circ$. Подробнее о метастабильных препаратах см. [7].

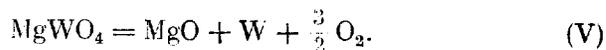
Восстановление идет в одну стадию:



Изобразив зависимость $\lg K_p$ средних значений констант равновесия от $\frac{1}{T}$, мы получаем прямую линию, аналитическое уравнение которой имеет вид:

$$\lg K_4 = -\frac{17\,400}{4,375} + 2,016 T. \quad (4)$$

После комбинирования реакции (IV) с (II) получаем ΔZ_5^0 — свободные энергии термической диссоциации MgWO_4 , помещенные в табл. 2 (стр. 98). Диссоциация происходит по уравнению



Рентгенографическое исследование продуктов различной степени восстановления (а именно снимались рентгенограммы порошков препаратов: MgWO_4 , $\text{MgWO}_{2,744}$, $\text{MgWO}_{2,19}$ и $\text{MgWO}_{1,169}$) также подтверждает, что восстановление происходит в одну стадию, ибо расчет рентгенограмм этих препаратов показывает, что все они (за исключением исходного MgWO_4) состоят из трех фаз: вольфрамата магния, окиси магния и металлического вольфрамата. Об отсутствии в этих смесях твердых

растворов свидетельствует то обстоятельство, что набор межплоскостных расстояний, полученный для чистого MgWO_4 , остается таким же и в других препаратах (см. [7]).

3. Равновесие $\text{CaMoO}_4 + \text{H}_2$ и восстановление MgMoO_4

Молибденовый ангидрид готовился по методу Шлемера из трижды перекристаллизованного $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, а CaMoO_4 — прокаливанием смеси $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ в течение 10—12 часов при 800—900° и одного часа при 1000—1050°. Было измерено около 50 констант равновесия $\text{CaMoO}_4 + \text{H}_2$ в температурном интервале 800—1100° для препаратов, восстановленных до различной степени.

На рис. 4 опытные данные представлены графически в зависимости от состава препарата. Из рисунка ясно видно, что восстановление молибдата кальция, в отличие от CaWO_4 , протекает в две стадии. Наблюдаемое постепенное изменение константы [вдоль изо-термы 900° вблизи скачка может быть связано с узкой областью существования твердых растворов, но вероятнее, что оно объясняется медленным установлением равновесия при низких температурах при наличии малых количеств одной из фаз.

Таким же путем протекает восстановление MgMoO_4 водородом. Константы равновесия первой стадии восстановления в этом случае слишком велики, чтобы можно было измерить их в нашем приборе с достаточной точностью. Рентгеновский анализ восстановленных препаратов MgMoO_4 , имевших состав $\text{MgMoO}_{3,00}$ и $\text{MgMoO}_{2,77}$, показал наличие промежуточного

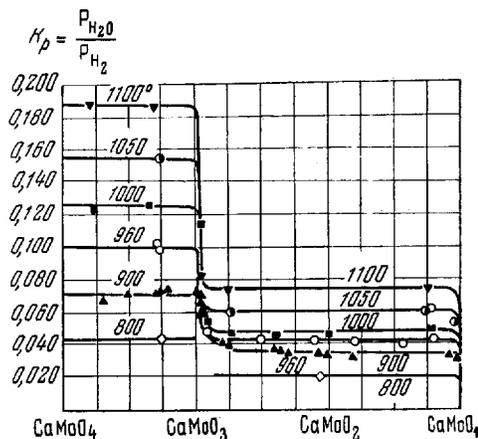
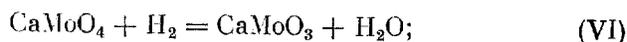


Рис. 4. Зависимость константы восстановления CaMoO_2 водородом от состава твердых фаз

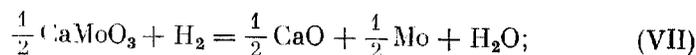
продукта $MgMoO_3$, который в первом образце имелся в почти чистом виде. Набор межплоскостных расстояний $MgMoO_3$, установленный нами, указывает на низкую симметрию, вероятно моноклиническую, однако данных недостаточно для установления параметров решетки.

Возвращаемся к продуктам восстановления $CaMoO_4$. Рентгенофазовому анализу были подвергнуты образцы, имевшие составы $CaMoO_4$ и $CaMoO_{2,565}$. В рентгенограмме второго препарата не оказалось линий $CaMoO_4$. Найдены линии, отвечающие металлическому молибдену. Гидроокись кальция, получающаяся из CaO в процессе изготовления образца для рентгеновского анализа, не найдена, так как она присутствует в количестве меньше 10%. Найден также ряд линий, повидимому, принадлежащий промежуточному соединению. Распределение этих линий и их интенсивностей подобно таковому для $MgMoO_3$. Линий, отвечающих MoO_3 , на рентгенограммах восстановленных молибдатов обнаружить не удалось.

Логарифмические политемы констант равновесия для двух стадий восстановления $CaMoO_4$ охватываются следующими уравнениями:

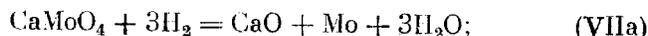


$$\lg K_6 = -\frac{14770}{4,575T} + 1,566; \quad (6)$$



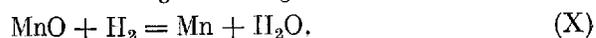
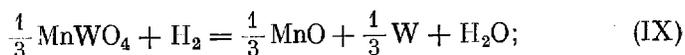
$$\lg K_7 = -\frac{12500}{4,576T} + 0,838. \quad (7)$$

Объединив реакции (VI) и (VII), можно получить уравнение свободной энергии полного восстановления $CaMoO_4$:



$$\lg K_{7a} = \lg K_6 + 2 \lg K_7 = -\frac{39770}{4,576T} + 3,242. \quad (7a)$$

препарат состоит из трех фаз: MnWO_4 , W и MnO , а последний содержит только MnO и W. Таким образом, на основании рентгенографических данных и работы Аояма и Ока [11], где доказано, что восстановление MnO до марганца идет в одну стадию, следует ожидать, что полное восстановление MnWO_4 водородом идет в две резко разделенные стадии:

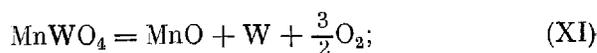


Полученные нами константы равновесия для первой ступени восстановления MnWO_4 водородом (в количестве около 25 при пяти температурах) при каждой данной температуре не зависят от состава препарата; они хорошо укладываются на прямую $\lg K_p - \frac{1}{T}$.

Вычисленное по методу наименьших квадратов уравнение зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ имеет вид:

$$\lg K_9 = -\frac{12845}{4,576T} + 1,2590. \quad (9)$$

Комбинируя равновесие (IX) с равновесием водяного пара, можно вычислить равновесное давление кислорода для реакции диссоциации вольфрамата марганца



$$\Delta Z_{11}^0 = 3\Delta Z_9^0 - 3\Delta Z_2^0. \quad (11)$$

См. табл. 2 (стр. 98).

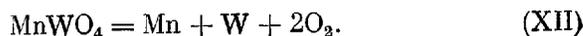
Для второй ступени восстановления, а именно:



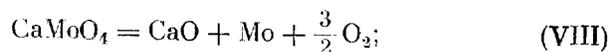
константы равновесия, измеренные Аояма и Ока [11], охватываются уравнением:

$$\lg K_{10} = -\frac{38905}{4,575T} + 2,030, \quad (10)$$

пользуясь которым, можно вычислить свободную энергию и теплоту диссоциации вольфрамата марганца на элементы по уравнению



Сочетая величины ΔZ_{7a}^0 с величинами ΔZ_2^0 , получаем ΔZ_8^0 — свободные энергии термической диссоциации молибдата кальция по уравнению:



$$\Delta Z_8^0 = \Delta Z_{7a}^0 - 3\Delta Z_2^0. \quad (8)$$

См. табл. 2 (стр. 98).

4. Равновесие $\text{MnWO}_4 + \text{H}_2$

Вольфрамат марганца получался осаждением горячего раствора MnCl_2 эквивалентным количеством раствора Na_2WO_4 . Обе соли предварительно были очищены многократной (3—4 раза) перекристаллизацией из чистых для анализа препаратов. Выпавший бурый осадок $\text{MnWO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ промывался до исчезновения реакции на Cl^- , сушился и прокаливался при 1000—1100°. При прокаливании на воздухе MnWO_4 не окислялся. Для анализа на марганец и вольфрам навеска полученного вольфрамата марганца разлагалась кипящими концентрированными соляной и азотной кислотами. Выпавшая при разложении вольфрамовая кислота отфильтровывалась, промывалась и для определения вольфрама переводилась при помощи аммиака в раствор, из которого повторно осаждалась кислотами, промывалась и после прокаливания при 700—750° взвешивалась в виде WO_3 .

Марганец, оставшийся после разложения вольфрамата в фильтрате в промывных водах, осаждался в виде MnO_2 кипячением раствора с азотной кислотой и хлоратом калия. Выпавшая MnO_2 промывалась и сушилась до постоянного веса при 120°. Проведенный анализ дал для полученного препарата формулу MnWO_4 .

Вычисленные из рентгенограммы препарата MnWO_4 (Fe — анод, в качестве стандарта — Cu) величины межплоскостных расстояний d совпадают с литературными данными, но наши данные относятся к более чистому препарату (литературные данные относятся к минералу) (см. [5]).

Анализ рентгенограмм частично восстановленных препаратов составов $\text{MnW}_{2,491}$ и $\text{MnWO}_{1,0}$ показывает, что первый

приведены указания на существование в системе Fe — W нескольких интерметаллических соединений: Fe_2W , Fe_7W_6 и Fe_3W (см. также [15]).

Выделение получившегося при восстановлении $FeWO_4$ интерметаллического соединения химическим путем с целью его анализа оказалось невозможным, так как соединения железа с вольфрамом не растворимы в слабых кислотах, в концентрированных же кислотах растворимы как соединения, так и вольфрам. Поэтому для решения вопроса о составе полученного при восстановлении водородом соединения необходимо было использовать рентгенографический метод.

С этой целью из Fe_2O_3 и WO_3 (Fe_2O_3 и WO_3 были получены возможно более чистыми) были приготовлены смеси так, чтобы соотношения Fe и W соответствовали составам: Fe_2W , FeW , Fe_3W_2 . Отвешенные количества Fe_2O_3 и WO_3 тщательно перемешивались и восстанавливались в токе электролитического водорода при температуре, не превышающей 850° (во избежание улетучивания WO_3); затем восстановленные смеси выдерживались в течение 15—20 час. при 1000 — 1100° в вакууме, после чего быстро охлаждались. Рентгенограммы препаратов, полученных таким образом, снимались по методу Дебая на электронной трубке с кобальтовым антикатодом. Каждый образец снимался как в чистом виде, так и со стандартом (Cu).

Во всех случаях получается только одно интерметаллическое соединение состава Fe_7W_6 (результаты хорошо совпадают с данными Магнелли и Вестгрена [15]). Рентгенограмма препарата состава FeW показала наряду с Fe_7W_6 металлический вольфрам. В двух же других препаратах (с валовыми составами Fe_2W и Fe_3W_2) наряду с Fe_7W_6 оказалось металлическое железо. Очевидно, при температурах ниже 1100° образуется только Fe_7W_6 , а другие соединения Fe — W возможно образуются лишь при более высоких температурах.

С целью рентгенофазового анализа промежуточных и конечных продуктов восстановления $FeWO_4$ были сняты указанным выше образом рентгенограммы как исходного вольфрамата железа ($FeWO_4$), так и продуктов частичного и полного восстановления при 900 — 1000° . Кроме того, была снята рентгено-

В табл. 2 (стр. 98) приведены значения

$$\Delta Z_{12}^0 = \Delta Z_{11}^0 + \Delta Z_{10}^0 - \Delta Z_2^0. \quad (12)$$

5. Равновесие $\text{FeWO}_4 + \text{H}_2$

а. Приготовление и анализ препарата FeWO_4

Вольфрамат железа получался по методике, предложенной Г. А. Меерсоном [12]. FeWO_4 получался в виде $\text{FeWO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при смешивании эквивалентных количеств растворов FeSO_4 и Na_2SO_4 . Эти соли были предварительно получены чистыми по Ю. В. Карякину [13]. Осаждение, фильтрование и промывание осадка $\text{FeWO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ проводились в токе водорода. Промытый осадок сушился на воздухе и прокаливался. Прокаливание вольфрамата железа при температуре $750\text{--}800^\circ\text{C}$ приводит к его окислению и образованию соединения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ [14], которое было нами получено. Некоторые рентгенографические данные для этого соединения приведены в [6].

Для получения FeWO_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ прокаливался в вакууме до постоянного веса при температуре $1000\text{--}1100^\circ$. Анализ прокаленного при этой температуре препарата согласуется с формулой FeWO_4 .

Кислород в FeWO_4 определялся по убыли в весе лодочки с препаратом после полного восстановления его при 1000° в токе водорода. Для анализа на железо и вольфрам навеска полностью восстановленного FeWO_4 разлагалась продолжительным нагреванием с концентрированными HCl и HNO_3 . Выпадавшая при этом вольфрамовая кислота растворялась в аммиаке, снова осаждалась, прокаливалась до WO_3 и взвешивалась. Из фильтрата после разложения определялось железо в виде Fe_2O_3 (точность анализа FeWO_4 около 1%).

б. Интерметаллические соединения $\text{Fe} - \text{W}$

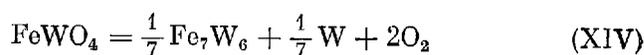
Рентгенограмма продуктов полного восстановления FeWO_4 при 1000° показала отсутствие металлического железа и наличие в них металлического вольфрама и других фаз (очевидно, интерметаллических соединений). В монографии Хансена [14]

нет необходимости в дополнительном измерении констант равновесия на крайних участках. Как правило наши константы при повторном определении отличаются друг от друга не более чем на 1—1,5%.

Опытные данные достаточно точно укладываются на прямую $\lg K_p \sim \frac{1}{T}$. Применение метода наименьших квадратов позволило дать для зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ следующее уравнение:

$$\lg K_{13} = -\frac{9264}{4,576T} + 1,041. \quad (13)$$

Наши опытные константы отклоняются от этого уравнения в среднем на 0,2%. Величины свободной энергии и теплоты диссоциации для реакции



вычислены по уравнению

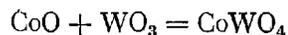
$$\Delta Z_{14}^0 = 4\Delta Z_{13}^0 - 4\Delta Z_2^0. \quad (14)$$

К сожалению, данные по равновесиям недостаточны для вычисления свободной энергии образования FeWO_4 из элементов. Этому препятствует отсутствие до настоящего времени в литературе данных, как по свободным энергиям образования интерметаллического соединения Fe_7W_6 , так и по теплоемкости этого соединения.

6. Равновесие $\text{CoWO}_4 + \text{H}_2$

Приготовление и анализ CoWO_4

Вольфрамат кобальта получался прокаливанием в вакууме CoO и WO_3 , взятых в эквивалентных количествах, сначала при 800°C (15 час.), во избежание улетучивания WO_3 , и затем при 1100 — 1150° (30 час.). Проверка таким образом полученного препарата на содержание WO_3 показала, что реакция

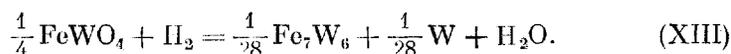


грамма $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$. Наши данные близки к литературным [16, 17], но наш препарат представлял собой чистый FeWO_4 , в то время как вышеуказанные литературные данные относятся к минералу фербериту. Поэтому мы нашли полезным, используя свои данные, уточнить приведенные в литературе параметры решетки FeWO_4 (набор межплоскостных расстояний) (см. [6]). Нами были получены: $a = 4,722 \text{ \AA}$; $b = 5,691 \text{ \AA}$; $c = 4,951 \text{ \AA}$.

Была также впервые снята и изучена рентгенограмма соединения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$. Набор основных межплоскостных расстояний в решетке этого соединения см. [6]. Низкая симметрия решетки и невозможность снять рентгенограмму вращения из-за малой величины кристаллов не позволили нам дать параметры решетки этого соединения.

Были сняты рентгенограммы продуктов восстановления FeWO_4 , а именно: $\text{FeWO}_{2,2}$, $\text{FeWO}_{3,03}$, $\text{FeWO}_{2,00}$ и $\text{FeWO}_{0,59}$. В этих препаратах найдены наряду с исходным FeWO_4 металлический вольфрам ($a = 3,157 \text{ \AA}$; литературные данные [18]: $a = 3,158 \text{ \AA}$) с немного измененной решеткой и Fe_7W_6 (параметры совпадают с параметрами, данными Магнелли и Вестгреном [15] при избытке W). Продукт конечного восстановления состоит из Fe_7W_6 и W. Таким образом, из рентгенографических данных следует, что восстановление вольфрамата железа водородом в вышеуказанном интервале температур идет в одну стадию.

Уравнение реакции восстановления:



в. Исследование равновесия $\text{FeWO}_4 + \text{H}_2$

Измерение равновесий вольфрамата железа с водородом при $850\text{--}1150^\circ$ подтвердило результаты рентгеновских исследований. Восстановление идет в одну стадию, так как константа равновесия не зависит от состава. Равновесиями не охвачены участки составов $\text{FeWO}_4\text{—FeWO}_{3,6}$ и $\text{FeWO}_{0,3}\text{—FeWO}_{0,0}$, но так как рентгенограммы продуктов частичного восстановления содержат как исходную, так и конечную фазы, то

препаратов снимались с кобальтовым антикатодом, как для чистого образца, так и со стандартом (Cu).

Продукт с валовым составом Co_7W_6 является однофазным. Параметры решетки совпали с [15]. Препарат состава Co_2W состоял из двух фаз: Co_3W (такие данные совпали с [19]) и Co_7W_6 . Препарат состава CoW_3 состоял из двух фаз: Co_7W_6 и W; препарат CoW содержал эти же фазы. Таким образом мы не обнаружили в системе Co — W иных фаз, кроме Co_7W_6 и Co_3W .

Наряду с рентгенограммами интерметаллических соединений нами были сняты рентгенограммы исходного вольфрамата кобальта и продуктов его полного восстановления при 1103 и 901°. По данным Броха [17] вольфрамат кобальта имеет моноклиническую решетку с параметрами: $a = 4,66 \text{ \AA}$; $b = 5,69 \text{ \AA}$; $c = 4,98 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ$. Данные нашей рентгенограммы CoWO_4 хорошо согласуются с этими параметрами.

Расчет рентгенограмм продуктов полного восстановления при 901 и 1103° показал, что в результате восстановления CoWO_4 , в интервале температур 901—1103° С получается интерметаллическое соединение Co_7W_6 и металлический W. Параметры решетки Co_7W_6 : $a = 4,75 \text{ \AA}$; $c = 25,67 \text{ \AA}$ (при избытке W).

Параметры решетки W: $a = 3,456 \text{ \AA}$ (литературные данные: $a = 3,4586 \text{ \AA}$ [19]).

Нужно отметить, что при преобладании в продуктах восстановления интерметаллического соединения Co_7W_6 имеются следы Co_3W . Повидимому, с повышением температуры восстановления количество в продуктах восстановления Co_3W возрастает.

Расчет рентгенограммы, снятой с наполовину восстановленного при 901° CoWO_4 ($\text{CoWO}_{1,93}$) показал, что в нем содержатся как исходная фаза (CoWO_4), так и конечные фазы: Co_7W_6 и W. Других фаз не обнаружено. Те же фазы оказались в препарате $\text{CoWO}_{3,2}$, полученном при частичном восстановлении при 1060°. Таким образом, рентгенографически можно считать доказанным, что восстановление CoWO_4 водородом идет в одну стадию с образованием Co_7W_6 и W.

дошла до конца, а отсутствие убыли в весе до и после прокаливании гарантировало отсутствие даже незначительной сублимации WO_3 . Исходные CoO и WO_3 приготавливались по возможности чистыми: WO_3 — прокаливанием дважды перекристаллизованного паравольфрамата аммония; CoO — прокаливанием $Co(NO_3)_2$ сначала на воздухе при 800° (при этом получается Co_3O_4), затем в вакууме при 1000° в кобальтовой лодочке. Исходная соль кобальта трижды перекристаллизовывалась из чистой для анализа соли. Химический анализ полученного препарата показал, что ему соответствует формула $CoWO_4$ (точность анализа 1%).

Интерметаллические соединения $Co-W$

Рентгенограмма продуктов полного восстановления $CoWO_4$ при $1100^\circ C$ показала наличие в них металлического вольфрама и отсутствие металлического кобальта, а также наличие других фаз, повидимому интерметаллических соединений. В литературе [14, 15, 19] указываются соединения Co_3W (Co_7W_2) и Co_7W_6 (CoW). Параметры гексагональной решетки Co_7W_6 изменяются в зависимости от наличия или отсутствия избытка вольфрама по сравнению с формулой соединения [15] (при наличии избытка $a = 4,75 \text{ \AA}$; $c = 25,67 \text{ \AA}$; при отсутствии избытка $a = 4,726 \text{ \AA}$; $c = 25,48 \text{ \AA}$).

Рабес и Шенк (8) на основании измерения констант восстановления при 800° окисью углерода смесей CoO и WO_3 различного состава составили фазовую диаграмму $Co-W-O$ при 800° . По их данным, в системе $Co-W$ существуют следующие интерметаллические соединения: Co_2W , CoW и CoW_3 . Этот вывод из данных по равновесию не был проверен рентгенографически, а из изложенного выше видно, что соединение CoW , повидимому, не существует.

Для выяснения того, какие соединения $Co-W$ образуются при восстановлении смесей окислов водородом при 1100° , были приготовлены и восстановлены водородом при $850-1100^\circ$ смеси $CoO + WO_3$, по соотношению металлов отвечающие формулам Co_2W , Co_7W_6 , CoW и CoW_3 . Рентгенограммы этих

Полученные обоими путями препараты были тождественны, имели формулу NiWO_4 (точность анализа 0,5%) и, как показало рентгенографическое исследование, имели одинаковую кристаллическую структуру.

б. Интерметаллические соединения $\text{Ni} - \text{W}$

Для изучения продуктов частичного и полного восстановления нами было проведено рентгенографическое исследование.

В работе Рабес и Шенка [8] есть указание на существование в системе $\text{Ni} - \text{W}$ двух интерметаллических соединений Ni_6W и NiW . Нами были приготовлены смеси NiO и WO_3 с соотношениями Ni и W , соответствующими этим соединениям, смеси тщательно растирались и восстанавливались в токе электролитического водорода. Однако было обнаружено только одно интерметаллическое соединение: Ni_4W , параметры которого совпадают полностью с параметрами, приведенными в статье Эпремиана и Харкера [20], где подробно обсуждается это интерметаллическое соединение. Рентгенографическое исследование полностью восстановленного NiWO_4 показало, что конечными продуктами восстановления являются Ni_4W и металлический W .

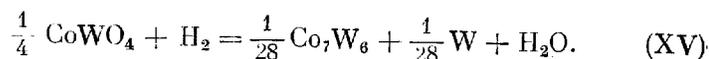
в. Равновесие $\text{NiWO}_4 + \text{H}_2$

Имеются три отчетливые ступени восстановления; границы которых не установлены с полной достоверностью. Зависимость $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ для каждой из трех степеней выражается отчетливой прямой линией (рис. 5).

Одним из промежуточных продуктов восстановления является WO_2 . Рентгенограммы частично восстановленных препаратов NiWO_4 указывают на существование еще одной промежуточной фазы, которую нельзя отождествить ни с окислом никеля, ни с другими окислами вольфрама. Возможно, что это тот же продукт, что получался у Рабес и Шенка [8] и которо-

Исследование равновесия $\text{CoWO}_4 + \text{H}_2$

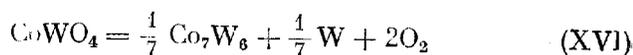
Константы равновесия в интервале $901\text{—}1103^\circ$ не зависят от состава, и восстановление CoWO_4 водородом идет в одну стадию по следующему уравнению:



Применение метода наименьших квадратов позволило дать следующее уравнение зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$:

$$\lg K_{15} = -\frac{1692,5}{T} + 1,321 = -\frac{7741}{4,575 T} + 1,321. \quad (15)$$

Величины свободной энергии и теплоты реакции диссоциации CoWO_4 на Co_7W_8 , W и O_2 при высоких температурах:



даны в табл. 2 (стр. 98).

7. Равновесие $\text{NiWO}_4 + \text{H}_2$

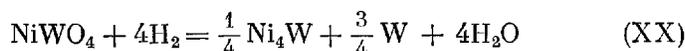
а. Приготовление и анализ NiWO_4

NiWO_4 приготавливался двумя способами:

1) Осаждением $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ нормальным вольфраматом калия. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ предварительно перекристаллизовывался два раза из ч. д. а. соли. K_2WO_4 приготавливался спеканием при красном калении предварительно очищенного (по Карякину) K_2CO_3 и WO_3 . WO_3 получался так же, как при получении CaWO_4 . Осадок NiWO_4 промывался, сушился и прокаливался в муфельной печи при $800\text{—}900^\circ$.

2) Спеканием в вакууме эквивалентной смеси NiO и WO_3 сначала при 800° (во избежание улетучивания WO_3) и затем несколько часов при 1000° . NiO получался подобно Co из $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, предварительно очищенного трехкратной перекристаллизацией ч. д. а. соли. Анализ NiWO_4 проводился аналогично CoWO_4 , количество никеля определялось осаждением диметилглиоксимом.

Так как опытные величины $\lg K_p = \lg \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$, то для вычисления величин $\lg K_p$, характеризующих процесс полного восстановления в одну стадию (I—II—III), необходимо сложить величины $\lg K_p$ для всех стадий, умножив каждую из них предварительно на n — число молей H_2 или грамм-атомов кислорода, отнятых у вольфрамата в данной стадии восстановления

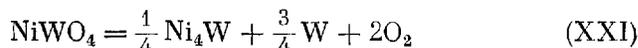


$$\lg K_{20} = 1,333 \lg K_{17} + 1,167 \lg K_{18} + 1,500 \lg K_{19}$$

$$\lg K_{20} = 0,207 (1073^\circ\text{K}); \lg K_{20} = 1,043 (1273^\circ\text{K})$$

Для перехода от свободных энергий и теплоты восстановления к свободным энергиям и теплоте диссоциации складываем полученные выше величины ΔZ_{20}^0 и ΔH_{20}^0 с соответствующими величинами для реакции (II) по уравнению (2).

Для реакции



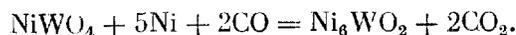
получаем величины, приводимые в табл. 2.

Таблица 2

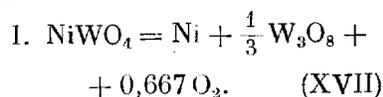
Свободные энергии и тепловые эффекты диссоциации вольфраматы

t°	CaMoO_4 ΔZ_8^0	MgWO_4 ΔZ_5^0	CaWO_4 ΔZ_3^0	MnWO_4 до MnO ΔZ_{11}^0	MnWO_4 до Mn ΔZ_{12}^0	FeWO_4 ΔZ_{14}^0	CoWO_4 ΔZ_{16}^0	NiWO_4 ΔZ_{20}^0
800	158 910	157 000	173 200	—	—	197 130	185 560	—
900	153 460	150 270	166 930	—	—	—	—	176 780
960	—	—	—	146 230	216 650	—	—	—
970	—	145 620	—	—	—	—	—	—
1000	147 940	143 320	160 670	143 930	213 470	182 680	170 080	163 850
1050	—	—	—	141 040	209 420	—	—	—
1100	142 400	136 650	154 360	138 170	206 550	—	—	—
1200	—	—	—	—	—	168 030	154 400	—
ΔH_7^0	222 460	233 900	224 700	217 410	315 940	274 800	268 700	280 000

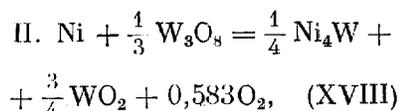
му они приписали формулу Ni_6WO_2 . Этот продукт, как отмечено Рабес и Шенком, получается по реакции:



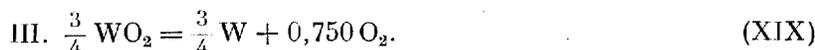
Ввиду того, что фазовый состав продуктов на первой и второй ступенях восстановления нами до конца не выяснен, мы примем для этих стадий одну из возможных схем, близкую к схеме Рабес и Шенка [8], упрощая для предварительного расчета картину тем, что переходы между ступенями принимаются резкими, без участков твердых растворов. Восстановление идет (предположительно) через следующие реакции:



Остаток имеет валовую формулу $NiWO_{2,667}$



Остаток — $NiWO_{1,500}$.



Интерполируя по рис. 5 значения $\lg K_p$ при 1123 и 1273°, для трех ступеней восстановления получаем:

$T = 1123^\circ K$	$T = 1273^\circ K$	n
$\lg K_{17} = +0,372;$	$\lg K_{17} = +0,700;$	1,333
$\lg K_{18} = +0,160;$	$\lg K_{18} = +0,232;$	1,167
$\lg K_{19} = -0,317;$	$\lg K_{19} = -0,107;$	1,500

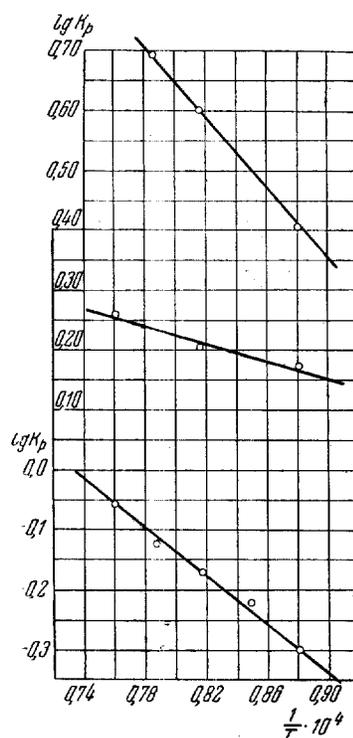


Рис. 5. Зависимость $\lg K_p$ от $1/T$ для трех ступеней восстановления $NiWO_4$ водородом

Необходимые для расчета уравнения теплоемкости и величины теплот превращения и возгонки были взяты из книги Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. [22]. Уравнение теплоемкости MnO взято из сводки М. де Кей Томпсона [23]. Теплоемкости газообразных металлов приняты равными 4,962. В табл. 3 дана сводка вычисленных нами теплосодержаний (относительно стандартного состояния при 25°) и абсолютных энтропий.

Расчет искомых величин ΔH_{1273}^a и ΔS_{1273}^a проводился по схеме, которая ясна из приводимых двух примеров. Все величины, входящие в расчет, относятся к $1000^\circ C = 1273^\circ K$.

Таблица 3

Теплосодержания и абсолютная энтропия некоторых веществ при 1273°

Вещество	ΔH_{298}^{1273} кал/моль	S_{1273}^0 кал/моль гр	Вещество	ΔH_{298}^{1273}	S_{1273}^0
MgO (тв) . . .	10 970	23,02	Ni (тв)	7 610	18,07
CaO (тв) . . .	13 350	27,03	Ni (газ)	103 150	50,73
MnO (тв) . . .	12 730	32,5	Mo (тв)	6 470	16,31
Mg (газ) . . .	41 470	42,71	Mo (газ)	160 370	50,67
Ca (газ) . . .	47 460	44,20	W (тв)	6 170	17,0
Mn (β)	8 690	20,11	W (газ)	214 870	48,76
Mn (газ) . . .	74 570	48,70	O ₂	7 780	60,87
Fe (γ)	9 090	18,9	O	63 870	45,68
Fe (газ) . . .	100 540	50,32			
Co (тв)	7 530	17,5			
Co (газ) . . .	89 870	50,09			

Вычисление ΔH_{1273}^a

1-й пример

I. $CaMoO_4 = CaO + Mo(тв) + 1\frac{1}{2}O_2$. $\Delta H_I^0 = 222\,460$ (из наших опытных данных)

II. $CaO = Ca(газ) + \frac{1}{2}O_2$. $\Delta H_{II}^0 = 189\,700$

III. $Mo(тв) = Mo(газ)$. $\Delta H_{III}^0 = 160\,370 - 6\,472 = 153\,900$

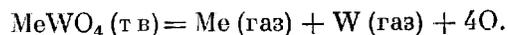
IV. $2O_2 = 4O$. $\Delta H_{IV}^0 = 4(63\,875 - 3890) = 239\,940$

I—IV. $CaMoO_4 = Ca(газ) + Mo(газ) + 4O$. $\Delta H_{1273}^0 = 80\,6000$ кал

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

При изложении результатов для отдельных вольфрамов были проведены возможные в каждом отдельном случае расчеты свободных энергий и тепловых эффектов реакций диссоциации изученных солей. Во всех случаях нахождение стандартных численных значений указанных характеристик для 25° в настоящее время невозможно из-за отсутствия данных для теплоемкостей вольфрамов и молибдатов в широком интервале температур. В данной главе будут приведены результаты расчетов величин атомной энергии образования кристаллической решетки изученных солей и энтропии образования этих солей из атомных газов (по Кирееву) при высоких температурах. Возможность таких расчетов связана с наличием в литературе достаточного числа данных по теплоемкостям и теплотам превращения продуктов полного восстановления солей; эти данные позволяют пересчитать свойства почти всех продуктов реакции от стандартных температур к температурам опыта (800—1200°). Однако здесь возникают затруднения с интерметаллическими соединениями Fe₇W₆, Co₇W₆ и Ni₄W, так как для нахождения свободной энергии и теплового эффекта образования этих соединений нет достаточных исходных данных.

Можно предполагать, что величины эти невелики, и, пренебрегая ими, вычислить в первом приближении искомые величины ΔH_{1273}^a и ΔS_{1273}^a при одной температуре в изученном интервале, например при 1000° для реакций



ΔH_{1273}^a — это, очевидно, атомная энергия] образования кристаллической решетки; ΔS_{1273}^a — энтропия разложения соединения на атомные газы, по В. А. Кирееву [21].

Для выполнения намеченной цели были вычислены тепло-содержания (по отношению к стандартному состоянию) твердых MgO, CaO, MnO, газообразных Mg и Ca, газообразных O₂ и O, твердых и газообразных металлов Mn, Fe, Co, Ni, W и Mo при 800°, 1000° и 1200° С. Были вычислены также абсолютные энтропии указанных веществ при тех же температурах.

значение ΔS_{298}^a для них колеблется в пределах 192,9—217,3 э. е., то есть в тех же пределах (средняя величина — 199,55 э. е.). Таким образом, изученная в данном исследовании группа веществ подчиняется правилу Киреева. Невозможность учесть энтропию образования интерметаллических соединений мешает поискам закономерностей второго порядка для величин ΔS_{1273}^a таблицы 4. Все же интересно сделать предварительную попытку сопоставить величины ΔS_{1273}^a с радиусами катионов, которые изменяются

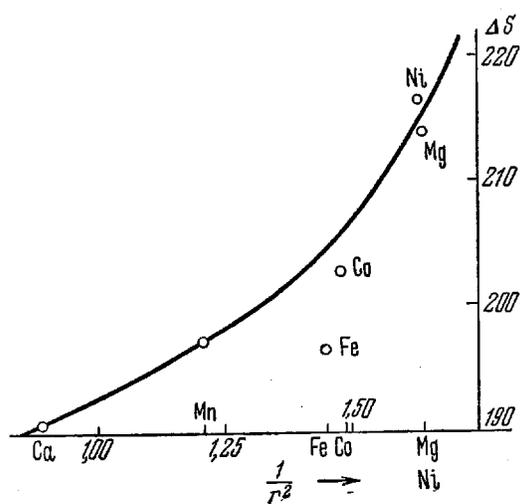


Рис. 6. Зависимость атомной энтропии образования вольфраматов от поляризующей силы катионов

параллельно параметрам моноклинической решетки вольфраматов. В табл. 4 приводятся радиусы катионов по Гольдшмидту (столбец 4) и параметры a решетки вольфраматов (столбец 6).

Предполагаем по Гольдшмидту, что поляризующая сила катиона обратно пропорциональна квадрату ионного радиуса. Сопоставление этой величины с ΔS_{1273}^a дано на рис. 6, демон-

стрирующем наличие корреляции между ними. Из рис. 6 видно, что учет вероятного положительного изменения энтропии при диссоциации интерметаллических соединений на атомы в случаях солей $FeWO_4$, $CoWO_4$ и $NiWO_4$ улучшает корреляцию, так как соответствующие величины ΔS_{1273}^a лежат ниже корреляционной кривой и при возрастании приблизятся к кривой. Величины ΔH_{1273}^a не обнаруживают простой связи с радиусами катионов.

Очевидно, следует искать более глубокие закономерности, связывающие кристаллохимические и электрические свойства

2-й пример

- I. $\text{CoWO}_4 = \text{Co(тв)} + \text{W(тв)} + 2\text{O}_2$. $\Delta H_{\text{I}}^0 = 268\,700$
 (без учета образования Co_7W_6)
 II. $\text{Co(тв)} = \text{Co(газ)}$. $\Delta H_{\text{II}}^0 = 89\,875 - 7535 = 82\,340$
 III. $\text{W(тв)} = \text{W(газ)}$. $\Delta H_{\text{III}}^0 = 214\,870 - 6170 - 208\,700$
 IV. $2\text{O}_2 = 4\text{O}$. $\Delta H_{\text{IV}}^0 = 239\,940$
-
- I—IV. $\text{CoWO}_4 = \text{Co(газ)} + \text{W(газ)} + 4\text{O}$. $\Delta H_{1273}^a = 799\,680$

Вычисление ΔS_{1273}^a

- I. $\text{MgWO}_4 = \text{MgO(тв)} + \text{W(тв)} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$. $\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta Z^0}{T} = 71,16$
 (из наших опытных данных)
 II. $\text{MgO} = \text{Mg(газ)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. $\Delta S^0 = 42,71 + 30,43 - 23,02 = 50,12$
 III. $\text{W(тв)} = \text{W(газ)}$. $\Delta S^0 = 48,76 - 17,0 = 31,8$
 IV. $2\text{O}_2 = 4\text{O}$. $\Delta S^0 = 4(45,68 - 30,43) = 61,00$
-
- I—IV. $\text{MgWO}_4 = \text{Mg(газ)} + \text{W(газ)} + 4\text{O}$. $\Delta S_{1273}^a = 214,08$

Таблица 4

Теплоты диссоциации и энтропии диссоциации вольфраматов на атомные газы при 1000°C

Соль	ΔH_{1273}^a	ΔS_{1273}^a	r , Å катиона	a , Å	Система
CaMoO_4	806 000	201,50	1,06	5,23	Тетраг.
MgWO_4	863 030	214,08	0,78	4,68	Монокл.
CaWO_4	863 040	190,70	1,06	5,2	Тетраг.
MnWO_4	824 880	197,11	0,91	4,84	Монокл.
FeWO_4	814 890	196,54	0,83	4,70	»
CoWO_4	799 680	202,88	0,82	4,66	»
NiWO_4	824 190	216,70	0,78	4,68	»

Величина ΔS_{1273}^a для всех изученных вольфраматов колеблется в пределах 190—216 э. е., средняя величина равна 203,15. В статье Киреева [21] (табл. 6) приводятся ΔS_{298}^a для 21 вещества, содержащего шесть атомов в молекуле (окислы и соли),

Page Denied

Next 28 Page(s) In Document Denied

Г. С. ЖДАНОВ и Э. В. ЗВОНКОВА

КРИСТАЛЛОХИМИЯ РОДАНИДОВ
МЕТАЛЛОВ

—

G. S. JDANOV et Z. V. ZVONKOVA

LA CRISTALLOCHIMIE DES THIOCYANATES
MÉTALLIQUES

Постановка исследования предусматривала выяснение закономерностей строения комплексных соединений с многоатомными группами, определение валентных конфигураций в кристаллических структурах и установление характера связи металл — сера и металл — азот. По сравнению с ранее исследованными структурами цианидов [1, 2] выбор роданогруппы SCN в качестве адденда представлял значительные преимущества: 1) различие химической природы атомов серы, углерода и азота и 2) разная рассеивающая способность рентгеновских лучей крайними атомами группы родана. Кристаллохимия роданидов металлов сопоставлена со структурными данными по галогенидам и цианидам.

1. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРОСТЫХ РОДАНИДОВ

а. Строение простых роданидов типа АВ

Исходным пунктом для описания структур роданидов состава АВ может служить структура простого ионного кристалла хлорида цезия, в которой каждый ион окружен восемью соседними противоположно заряженными ионами, расположенными в вершинах куба. Для выявления природы химической связи проследим за изменением типа структуры по мере понижения симметрии структурных элементов, образующих кристалл, на примере соединений CsCl, KN₃, KSCN, NH₄N₃ и NH₄SCN. В этих соединениях форма аниона изменяется от сферической (Cl⁻) к линейной центрo-симметрической (N₃⁻) и до линейной без центра симметрии (SCN⁻); форма катиона изменяется от сферической (K⁺) до тетраэдрической (NH₄⁺).

Для азиды калия и роданида калия выбор кристаллической структуры в основном обусловлен ионным характером связей. Тетрагональный кристалл азиды калия (рис. 1) обладает сходной с хлоридом цезия структурой, с той только разницей, что замена сферически симметричного иона хлора на линейный центрoсимметричный ион N₃⁻ увеличивает размеры элементарной ячейки в плоскости расположения группы N₃⁻, перпендикулярной к оси С, и понижает симметрию кристалла. Замена иона N₃⁻ на изоэлектронный ацентрический ион SCN⁻ приводит

КРИСТАЛЛОХИМИЯ РОДАНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Точные методы исследования атомного строения вещества позволяют глубоко изучать строение кристаллов и молекул и дают современной химии богатый материал для развития теории химического строения, основы которой были заложены выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым во второй половине XIX в. Руководящей нитью в проведении этих исследований является периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым. Менделеев придавал большое значение исследованию строения кристаллических соединений и в главе, посвященной количественному обоснованию периодического закона, писал в «Основах химии»: «таким образом в сложении однородных частиц в кристаллические формы должно видеть одно из множества средств для суждения о внутреннем мире частиц и атомов, одно из орудий для завоеваний в невидимом мире молекулярной механики, составляющей главную научную цель физико-химических знаний». Одна из главных задач кристаллохимии, использующей мощные физические методы исследования атомной структуры вещества и современные представления о свойствах микрочастиц, это развитие теории химического строения. Достижение этой цели возможно путем обобщения опытных данных, полученных при планомерном исследовании строения определенных важных классов химических соединений.

Данная работа есть обобщение кристалло-химического исследования простых и комплексных роданидов металлов.

атомов азота, образующих водородную связь, два атома удалены от иона аммония на расстояние 2,99 Å и два других — на расстояние 2,94 Å. Кроме того, ион аммония соединен ионной связью с четырьмя соседними атомами азота, находящимися в среднем на расстоянии 3,20 Å. Общее координационное число равно восьми.

Замена в азиде аммония азидной группы на роданидную группу приводит к новому понижению симметрии кристалла от

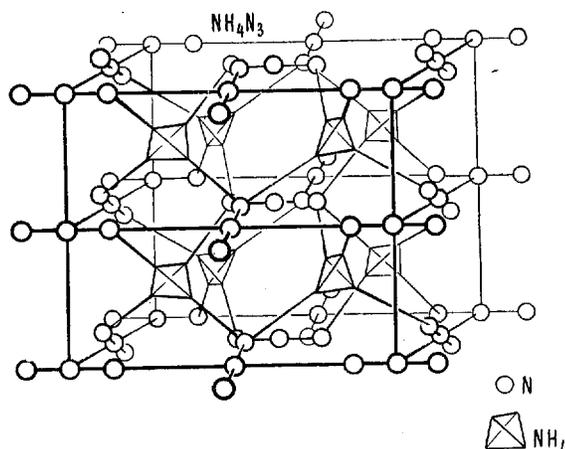


Рис. 3. Структура NH_4N_3

ромбической до моноклиной в роданиде аммония, построенном в указанном ряду соединений из наименее симметричных структурных элементов: NH_4 и SCN^- . В случае аналогичного характера межатомных связей $\text{NH}\dots\text{N}$ и $\text{NH}\dots\text{S}$ структура HN_4SCN могла бы быть получена из структуры NH_4N_3 путем перехода $\text{NH}_4\text{N}_3 \rightarrow \text{HN}_4\text{SCN}$, подобного переходу $\text{KN}_3 \rightarrow \text{KSCN}$. Поэтому данный кристалл представляет наиболее благоприятный случай для выяснения стремления атомов серы к образованию водородных связей. Структура кристалла HN_4SCN показывает, что в образовании водородной связи участвуют только атомы азота. Вокруг каждого иона аммония (рис. 4) расположены два атома азота на почти равных расстояниях 2,99 и 3,02 Å, соответствующих водородным связям $\text{NH}\dots\text{N}$, и два ближайших атома се-

к дальнейшему понижению симметрии кристалла роданида калия до ромбической, совместимой с подобием в структурах. По данным геометрического анализа [3], ионы SCN^- располагаются в плоскостях симметрии, окружая ион калия двумя

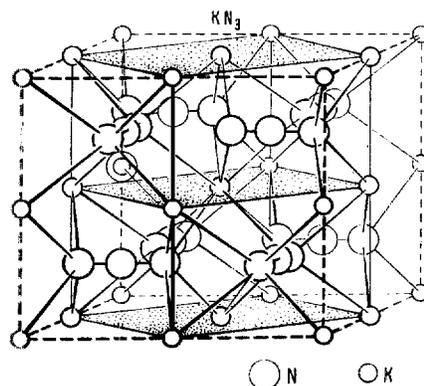


Рис. 1. Структура KN_3

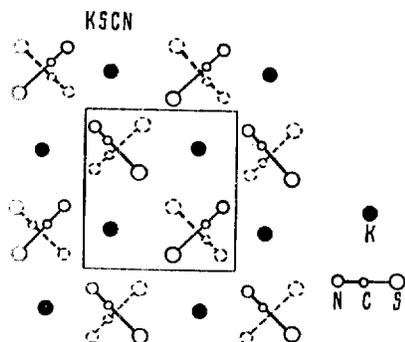


Рис. 2. Проекция структуры KSCN на плоскость (110)

группами из четырех атомов одного сорта без чередования атомов серы и азота (рис. 2). При замещении в азиде калия сферических ионов калия тетраэдрическими ионами аммония наряду с понижением симметрии до ромбической происходит изменение типа структуры (рис. 3), объясняемое направленностью водородных связей $\text{NH}\dots\text{N}$ вдоль осей тетраэдра. Из четырех

и определяется характером химической связи. Эта закономерность наглядно иллюстрируется следующей схемой:



Для верхнего ряда соединений мотив структуры постоянен и остается таким же, как в хлориде цезия, несмотря на существенное изменение симметрии их структурных элементов. Для нижнего ряда соединений происходит изменение мотива структур под влиянием изменения природы химической связи.

б. Строение иона родана

В кристаллохимической литературе приводятся неправильные данные относительно строения иона родана SCN^- . Так, с помощью геометрического анализа структуры KSCN было найдено [3], что ион SCN^- обладает линейной конфигурацией с межатомным расстоянием $\text{S}-\text{C}$ 1,78 Å, близким к расстоянию, ожидаемому для одинарной ковалентной связи серы с углеродом. В рентгенографических исследованиях [4] изоморфных соединений KSCN и TlSCN при расчете интенсивностей отражений по методу проб и ошибок принято, что ион SCN^- имеет треугольную конфигурацию с валентным углом 125—130° и межатомное расстояние $\text{S}-\text{C}$ 2,12—2,27 Å, которое далеко выходит за пределы расстояний, определяемых ковалентной связью.

Уточнение строения иона родана произведено на основе расшифровки структуры кристалла роданида аммония [5]: $\text{S}-\text{C}$ $1,58 \pm 0,02$ Å и $\text{C}-\text{N}$ $1,24 \pm 0,02$ Å. Экспериментально найденное линейное расположение атомов в ионе SCN^- соответствует представлениям о направленности связей атома углерода, образуемых sp-электронами атома и направленными под углом

ры — на расстояниях 3,34 и 3,43 Å, соответствующих ионным связям. Расстояния NH...N в пределах 2,99—3,08 Å можно считать обусловленными прочными водородными связями иона аммония. Принимая табличные ионные радиусы аммония 1,48 и серы 1,85 Å, получим межзатомное расстояние 3,33 Å, практически совпадающее с экспериментальным расстоянием 3,34 Å. Водородная связь имеет преобладающе ионный характер и образуется атомом водорода с наиболее электроотрицательными

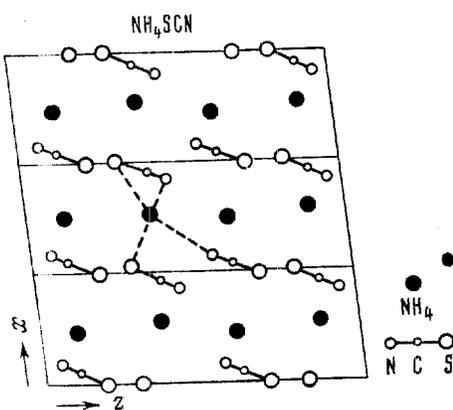


Рис. 4. Проекция структуры NH_4SCN на плоскость (101)

атомами. Атом азота обладает значительно меньшим размером и более электроотрицательным характером, чем атом серы, и поэтому в роданиде аммония водородная связь образуется между ионом аммония и атомом азота роданогруппы.

В рассмотренном ряду структур сохраняется общее координационное число катиона, равное, как и у CsCl , $K = 8$. Усложнение мотива структуры конечного члена ряда NH_4SCN вызвано одновременным сосуществованием водородных связей и ионных связей. Таким образом, приходим к следующему важному выводу: в кристаллах типа АВ с трехатомными группами изменение симметрии структурных элементов приводит к изменению сингонии или пространственной группы; мотив структуры не зависит от симметрии структурных элементов кристалла

$y = 1/2$. Неэквивалентные пары ориентируются вдоль осей [001] и [201] элементарной ячейки под углом, близким к прямому. Упаковка ионов SCN^- определяется межмолекулярными радиусами атомов. Это видно из рис. 5, на котором изображены контуры атомов с использованием литературных межмолекулярных радиусов $r_S = 1,85$; $r_N = 1,5$ и $r_O = 1,4$ Å. Экспериментальные межмолекулярные радиусы в роданиде

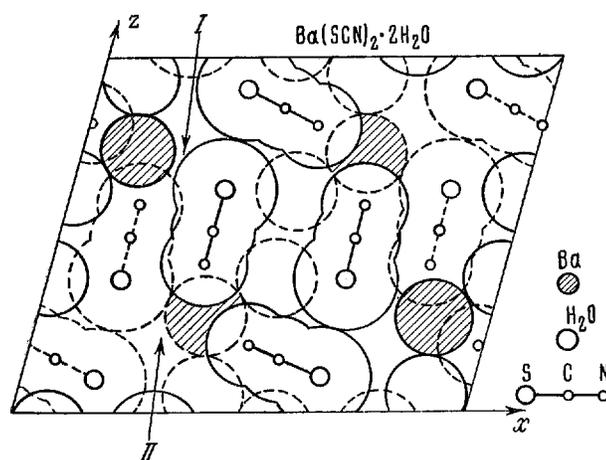
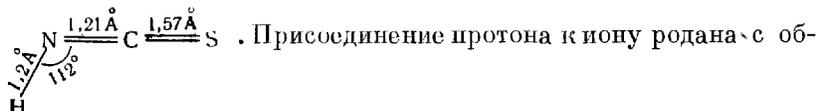


Рис. 5. Проекция структуры $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на плоскость (101)

бария получены из наименьших расстояний между одинаковыми атомами: $r_S = 1,85$ ($\text{S}_{\text{II}} - \text{S}_{\text{II}}$); $r_N = 1,66$ ($\text{N}_{\text{I}} - \text{N}_{\text{II}}$) и $r_O = 1,36$ Å ($\text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{II}}$). Эти расстояния согласуются друг с другом, за исключением межмолекулярного радиуса азота, для которого отсутствует непосредственное соприкосновение атомов азота соседних роданогрупп, раздвигаемых ионом бария. Ион бария Ba^{++} несимметрично окружен четырьмя атомами азота, двумя атомами серы и двумя молекулами воды. Из соответствующих экспериментальных межатомных расстояний, принимая ионный радиус $\text{Ba}^{++} = 1,35$ Å, находим наименьшие эффективные ионные радиусы $r_S = 2,01$, $r_N = 1,47$ и ионно-дипольный радиус $r_O = 1,45$ Å.

180° (=C= и —C≡). Как показывает сравнение с межатомными расстояниями сера — углерод с разной кратностью связей S—C 1,81, S=C 1,61 и S≡C 1,47 Å и соответствующими расстояниями углерод — азот C—N 1,47, C=N 1,27 и C≡N 1,15 Å, экспериментальные расстояния в ионе родана наиболее близки по кратности к двойным связям S=C=N⁻. Наблюдаемое отклонение найденных расстояний связано с распределением общего электронного облака под взаимным влиянием химически разнородных атомов серы, углерода и азота в трехатомном линейном ионе родана. Идея о взаимном влиянии атомов составляет важную часть теории химического строения вещества А. М. Бутлерова.

Характерно, что из двух возможных изомерных роданистоводородных кислот H—N=C=S и H—S—C≡N по микроволновым спектрам обнаружен [6, 7] лишь один изомер

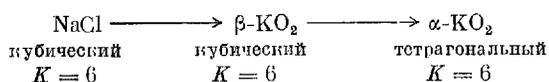


разованием молекулы переводит атом азота в его основное трехвалентное состояние, причем атом серы остается в своем основном двухвалентном состоянии. Сохранение кратности связи и типа валентного состояния атомов серы и углерода обуславливает постоянство межатомного расстояния S—C в ионе и молекуле.

в. Строение роданидов типа AB₂

Для выяснения зависимости характера упаковки структурных элементов в кристалле от химического состава было произведено дальнейшее усложнение состава до AB₂. С этой целью исследована [8] структура ионного кристалла Ba(SCN)₂ · 2H₂O (рис. 5), обусловленная законом упаковки линейных трехатомных групп SCN⁻. Имеются два структурно различных типа ионов SCN⁻. Эквивалентные ионы SCN⁻ располагаются парно антипараллельно друг другу в плоскостях y = 0 и

ионов Cl^- . В отличие от преобразования структур с трехатомными группами появляется промежуточная β -фаза



Явление полиморфизма отражает влияние двух важных кристаллографических факторов построения кристаллов, а именно: стремление к осуществлению: 1) плотной упаковки и 2) высокой симметрии. Так, α -модификация обладает более плотной упаковкой структурных элементов, но менее высокой симметрией, чем β -модификация. В кристаллах с трехатомными группами проявляется в первую очередь стремление к осуществлению плотных упаковок. Поэтому в этих кристаллах не наблюдается полиморфный переход, отвечающий $\beta \rightleftharpoons \alpha$ превращению.

Общим правилом как для органических [10], так и для неорганических кристаллов является то, что понижение симметрии кристалла сопровождается увеличением коэффициента компактности упаковки кристалла. Это правило можно распространить на полиморфные и морфотропные превращения. Нельзя согласиться с распространенными в кристаллохимии [11] утверждениями Гольдшмидта, что главным фактором, вызывающим полиморфные и морфотропные переходы в неорганических структурах, является изменение поляризации, связанное с изменением температуры. Примитивные поляризационные представления, развитые в ранний период кристаллохимии, часто не отражают реальной природы структурных превращений даже в ионных кристаллах.

Образование структур кристаллов с асферическими группами на основе простых плотных упаковок сферических частиц приводит к различным типам плотных упаковок многоатомных групп. Сходство упаковок двухатомных и трехатомных групп находим в структурах, образованных посредством деформаций решетки NaCl , например KO_2 , NaCN и NaN_3 , в которых все линейные группы соответственно вытянуты параллельно исходным осям симметрии [100], [110] и [111] кубического кристалла типа NaCl . В то же время наблюдаем различие упаковок в структурах с двух- и трехатомными группами, если в

Приведенный расчет межатомных расстояний показывает, что между ионами бария и атомами серы иона родана отсутствует плотный контакт (см. стрелку *I* на рис. 5) вследствие более сильного электростатического взаимодействия ионов бария с атомами азота, чем с атомами серы. Этим объясняется то, что найденный эффективный ионный радиус серы $r_s = 2,01 \text{ \AA}$ заметно больше межмолекулярного радиуса $r_s = 1,85 \text{ \AA}$; для измеренного ионного радиуса азота в соответствии с изложенным наблюдается сжатие.

В результате неравномерного электростатического взаимодействия получают значительные пустоты (см. стрелку *II* на рис. 10) в кристаллической решетке, отчасти заполняемые молекулами воды, связанными ионно-дипольным взаимодействием. При замене большого иона Ba^{++} ($r = 1,35 \text{ \AA}$) на меньший по размеру ион Ca^{++} ($r = 0,99 \text{ \AA}$), повидимому, за счет заполнения избыточного свободного пространства молекулами воды образуются кристаллы $Ca(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ с повышенным содержанием воды по сравнению с кристаллами $Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$.

Роль многоатомных групп в образовании структуры можно еще больше пояснить сравнением структур, включающих трехатомные группы, с соответствующими структурами, содержащими двухатомные группы. Мотив структуры ряда кристаллов с двухатомными группами можно вывести из структуры простого ионного кристалла хлорида натрия, в которой каждый ион окружен шестью противоположно заряженными ионами, расположенными в вершинах октаэдра. Переход от структуры хлорида натрия, структурные частицы которого обладают сферической симметрией, к структурам с двухатомными группами ясно виден из рассмотрения исследованных нами [9] низко- и высокотемпературных α - и β -модификаций NaO_2 и KO_2 . В этих кристаллах наблюдаются полиморфные превращения, связанные с изменением симметрии структурных узлов в кристалле. Это приводит, как правило, к повышению симметрии высокотемпературной модификации. Таким образом, в кубической решетке β - NaO_2 и β - KO_2 узлы, занятые группами O_2^- , обладают сферической симметрией, совпадающей с симметрией

связи приводит к установлению рациональных типов структур и позволяет объяснить различие в свойствах кристаллов. В свою очередь, по мере накопления кристаллохимического материала представления о природе химической связи значительно расширяются и позволяют установить новые закономерности, ранее еще недостаточно изученные.

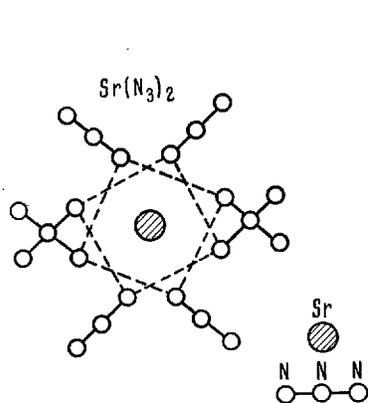


Рис. 6. Проекция структуры $Sr(N_3)_2$ на плоскость (011)

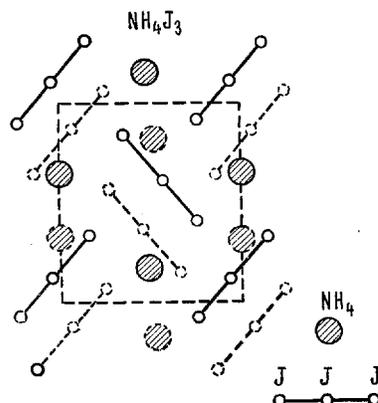


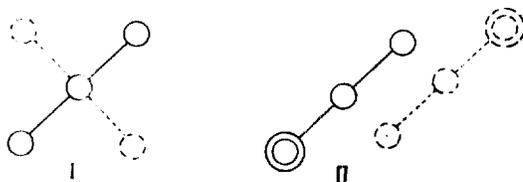
Рис. 7. Проекция структуры NH_4J_3 на плоскость (011)

Отдельные отклонения от принципа плотных упаковок встречаются и в рассматриваемых структурах. Так, в кристалле NH_4SCN пространственное расположение группы SCN обусловлено направленностью водородных связей $NH \dots N$ к вершинам тетраэдра; в кристалле $Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ неравномерное окружение ионов бария атомами серы и азота определяется разной силой ионной связи химически разнородных атомов.

Несмотря на отклонения, встречающиеся в структурах, идея плотных шаровых упаковок имеет большое значение в кристаллохимии, так как помогает систематизировать различные мотивы структур по сравнительно небольшому числу геометрически возможных типов. Теория плотных шаровых упаковок наиболее полно разработана П. В. Беловым [12], и ее выводы нашли плодотворное применение как при анализе строения, так и при расшифровке сложных структур неорганических соединений. Желательно дальнейшее развитие этой теории

последнем случае структура содержит достаточно большие катионы. Этим объясняется различие в мотивах построения структур KO_2 и KN_3 .

Подобно плотным шаровым упаковкам, тип которых определяется упаковкой анионов и размещением катионов по дыркам, общий тип плотной упаковки анионов в кристаллах с трехатомными линейными группами не зависит от химического состава (AB или AB_2). Так, в кристаллах с трехатомными линейными группами имеются два характерных типа плотных упаковок, примерами которых могут служить структуры KSCN и $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В обоих случаях группы распределяются попарно в разных плоскостях. Элементы упаковок имеют вид (схемы I и II):



Группы располагаются либо взаимноперпендикулярно (I), либо антипараллельно (II), образуя бесконечные ленты, причем в случае параллельного расположения ориентация групп в соседних лентах взаимноперпендикулярная. Оба вида упаковок с различными вариациями встречаются как в структурах состава AB , так и в структурах состава AB_2 . Это можно видеть на примере структур 1) KSCN , $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ (рис. 6) и 2) $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NH_4J_3 (рис. 7). Разнообразные вариации этих упаковок не укладываются в схемы плотных шаровых упаковок, что видно на примере структуры $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$.

Обобщение кристаллохимических данных на основе только принципа плотных упаковок не исчерпывает многообразия закономерностей строения твердого тела. Этот принцип соответствует картине взаимодействия твердых шаров, являющейся приближенным выражением закона взаимодействия атомов твердого тела. Поэтому отклонения от схемы плотных упаковок неизбежно встречаются в кристаллических структурах. Классификация кристаллических структур по характеру химической

образуемых р-электронами атома серы; sp-электроны атома ртути дают линейную конфигурацию. В этих кристаллах связи

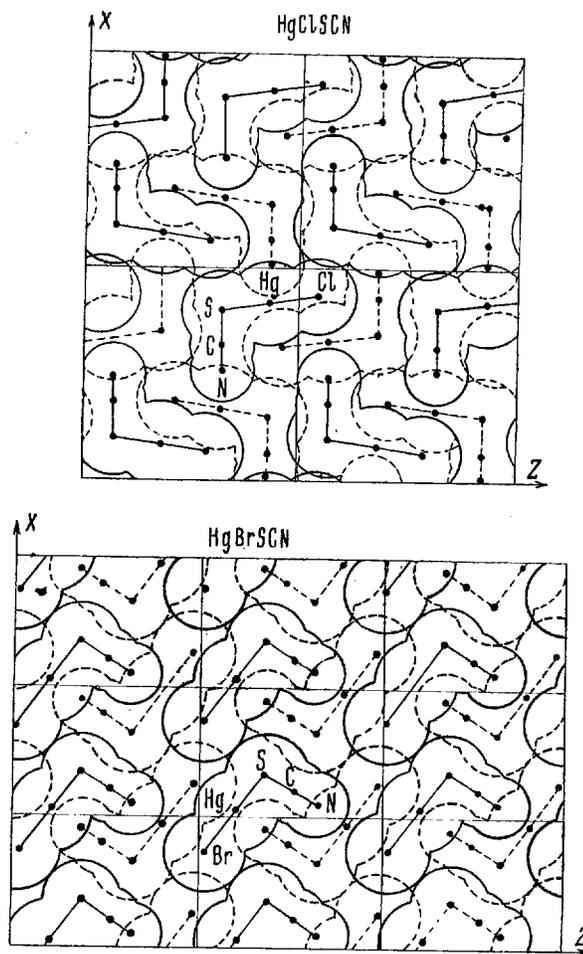


Рис. 8. Проекция структуры:
 а — HgClSCN на плоскость (101); б — HgBrSCN на плоскость (101)

X — Ng — S обладают линейной конфигурацией с небольшим отклонением (на 6° для HgClSCN и на 1° для HgBrSCN).

Отклонению угла связей от 180° в указанных пределах вызвано силами межмолекулярного взаимодействия атомов ртути

в применении к кристаллам, содержащим разнообразные по геометрическим конфигурациям многоатомные группы.

Следует отметить, что мотив структуры CsCl можно осуществить и с трехатомными уголковыми группами [13] для KO_3 в пространственной группе $C_{4v}^{10} — J_{4cm}$ тетрагональной сингонии. Вопрос о строении линейных и уголковых трехатомных молекул и ионов требует специального рассмотрения.

г. Строение роданидов типа ABC

Обзор строения ионных кристаллов следует дополнить рассмотрением строения роданидов металлов с преобладающе ковалентным характером связи металл — сера. В качестве объекта исследования были выбраны молекулярные кристаллы состава ABC HgXSCN , где $X = \text{Cl}, \text{Br}$, так как исследование строения галогидроданидов ртути позволяет выяснить природу связи ртути с роданогруппой, а также установить кристаллические закономерности, обусловленные заменой атома галоида на трехатомную группу SCN^- при переходе от соединений HgX_2 к соединениям HgXSCN . Кристаллографические данные позволяли предположить наличие изоморфизма для HgClSCN и HgBrSCN . Рентгенографические исследования показали, что эти кристаллы обнаруживают морфотропное превращение, подобно кристаллам HgCl_2 и HgBr_2 . В отличие от упаковок структурных элементов в роданиде бария молекулы в структурах HgXSCN упакованы весьма плотно, и в этих кристаллах отсутствуют пустоты, которые могли бы быть заняты молекулами воды. Отсутствие склонности к образованию кристаллогидратов определяется возможностью образования молекулярного кристалла с плотной упаковкой атомов.

В структурах HgXSCN (рис. 8) проявляется свойственное кристаллическим молекулярным соединениям ртути октаэдрическое окружение. Вокруг атома ртути расположены: в диаметрально противоположных вершинах атомы галоида и серы, образующие линейное молекулярное соединение с атомом ртути, и в каждой паре соседних вершин — по два атома галоида и азота соседних молекул. В целом пятиатомная молекула HgXSCN имеет уголковое строение, согласно направленности связей,

аналогичном характере межмолекулярного взаимодействия должны получиться практически одинаковыми. Высказываемое в ряде случаев мнение о непостоянстве межмолекулярных радиусов в противоположность ковалентным обусловлено, вероятно, недостаточной точностью структурных данных и не имеет физического обоснования.

Примеры постоянства соответствующих межмолекулярных радиусов мы находим в молекулярных структурах HgClSCN и HgBrSCN . В этих структурах характер упаковки молекул аналогичен. В обеих структурах группы атомов XHgS и SCN соседних молекул располагаются антипараллельно. При этом, в отличие от структуры HgClSCN , в структуре HgBrSCN можно выделить ленты структурных элементов, вытянутые вдоль определенного направления (ряды атомов Br , Hg , SCN вдоль оси a). Как показывают данные табл. 1, межмолекулярные радиусы в обеих структурах постоянны с точностью $\pm 0,02 \text{ \AA}$. Постоянство межмолекулярных расстояний видно также из равенства расстояний $(\text{Hg}\dots\text{S}) = (\text{Hg}, \text{N}, \text{C}, \text{S})$ соседних молекул, разделенных роданидной группой. В HgClSCN это расстояние равно $5,08 \text{ \AA}$, а в HgBrSCN — $5,06 \text{ \AA}$. Отсюда для обоих кристаллов вытекает равенство расстояний $\text{Hg} - \text{N}$ $2,80 \pm \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Особый интерес представляет различие расстояния $\text{S} - \text{X}$ соседних молекул, лежащих в одной плоскости. Экспериментальные и вычисленные расстояния соответственно равны $\text{S} - \text{Cl}$ $3,44$ и $3,65 \text{ \AA}$, $\text{S} - \text{Br}$ $3,84$ и $3,80 \text{ \AA}$. Сжатие межмолекулярного расстояния $\text{S} - \text{Cl}$ находится, по видимому, в связи с тем фактом, что угол $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{S}$ более деформирован, чем угол $\text{Br} - \text{Hg} - \text{S}$. Деформация валентного угла под действием межмолекулярных сил сопровождается уплотнением распределения молекул в кристалле и не отражается заметным образом на межатомных расстояниях в самой молекуле (табл. 2).

Анализ экспериментальных межатомных расстояний в молекулах HgXSCN ($\text{Hg} - \text{Cl}$ $2,29$, $\text{Hg} - \text{Br}$ $2,44$ и $\text{Hg} - \text{S}$ $2,32 \text{ \AA}$) показывает, что ртуть образует укороченные связи как с атомами хлора и брома, так и с атомами серы роданидгруппы. Это видно из сравнения с рассчитанными межатомными расстояниями для ординарной ковалентной связи при радиусе атома ртути

с атомами галогенов и азота соседних молекул. Именно в отношении величины валентных углов наиболее часто проявляется различие строения газовых молекул и молекулярных кристаллических соединений, обусловленное усложнением химического взаимодействия атомов под действием поля кристалла.

Экспериментальные межмолекулярные расстояния в HgXSCN (табл. 1) хорошо согласуются с литературными данными (межмолекулярные радиусы серы 1,85, хлора 1,80 и брома 1,95 Å) и расстояниями, найденными в $\text{Ba(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Межмолекулярные радиусы	HgXSCN	
	X = Cl	X = Br
Hg — Hg	2,05	2,07
S — S	1,87	1,83
X — S	1,78	1,82

Изменение величины межмолекулярного радиуса брома от 1,82 до 1,97 Å (для атомов брома, расположенных вдоль оси *a* кристалла HgBrSCN) обусловлено изменением межмолекулярного радиуса атомов, соединенных ковалентной связью (Hg — X), в зависимости от угла, образуемого направлением радиуса с линией связи атомов. Наблюдаемый эффект указывает на деформацию электронного облака атома брома при образовании ковалентной связи с атомом ртути. Валентные электроны втягиваются в направлении линии связи из-за повышения концентрации электронного облака в пространстве между атомами, что приводит к сокращению межмолекулярного радиуса в направлении линии связи. Значительное сокращение радиуса брома на 0,15 Å в HgBrSCN объясняется благоприятным расположением атомов брома соседних молекул в этой структуре для выявления максимального эффекта.

При современной повышенной точности определения координат атомов в структурах следует учитывать описанный эффект в расчетах величин межмолекулярных радиусов. Соответствующие радиусы в молекулярных структурах при

структурах обнаружено постоянство суммы межатомных расстояний, проявляющееся в отклонениях отдельных межатомных расстояний от сумм радиусов, вычисленных для разной кратности связей.

Для объяснения расстояния Hg — S 2,53 Å в метацин-набарите Hg — S следует обратиться к кристаллохимии галоидных соединений ртути.

Таблица 3

Соединение	Координационное число ртути	Расстояние Hg—X, Å
HgF ₂	8	2,40
HgCl ₂	2	2,29
HgBr ₂	2	2,44
HgJ ₂	4	2,78

Из приведенных в табл. 3 данных по координационным числам и межатомным расстояниям виден переход от ионного типа связи в HgF₂ через молекулярные соединения HgCl₂ и HgBr₂ к ковалентному типу связи в HgJ₂. В структуре Hg — S (подобно HgJ₂) вокруг атомов ртути образуется тетраэдр из атомов серы на расстояниях, соответствующих ординарным ковалентным связям, образованным sp³-электронами.

д. Строение роданидов типа ABC₃

Строение двойных солей роданидов металлов интересно было изучить при сочетании компонентов с различным характером химической связи KSCN и Hg(SCN)₂. Были исследованы изоморфные кристаллы [16] ASCN · Hg(SCN)₂, где A = K⁺, NH₄⁺. Эти соединения принадлежат к типу двойных солей, так как в кристалле можно выделить молекулярные группы Hg(SCN)₂ (рис. 9). Атом Hg связан с атомами серы S₁ и S₃ двух групп родана, лежащими под углом 155°. Кроме того, к атому ртути подходят еще два атома S₂ ионов родана, находящихся в различных плоскостях. Азотными концами группы

Таблица 2

Межатомные расстояния	HgXSCN	
	X = Cl	X = Br
Hg—S	2,31	2,32
Hg—X	2,29	2,44
2(Hg—X)	3,08	3,24
2(Hg—N)	2,80	2,80

1,44 Å (Hg—Cl 2,43, Hg—Br 2,58 и Hg—S 2,48 Å). За последние 25 лет появилось значительное число работ по исследованию галоидных соединений ртути, в которых определились расстояния ртуть—галлоид, заметно расходящиеся в отдельных работах. Наиболее точные расстояния Hg—Cl и Hg—Br установлены при исследовании [14] структур HgXSCN. В этой работе обнаружен также эффект укорочения связи ртути с серой. Подобный эффект известен, кроме соединений ртути, также для соединений бора и других элементов. Важным результатом рентгеноструктурного анализа является установление способности атомов с незаполненной валентной электронной оболочкой давать укороченные связи с присоединенными атомами.

Другим важным обстоятельством для выяснения природы кратных связей является существенное укорочение расстояния S—C и некоторое удлинение расстояния C—N в ковалентной роданогруппе. Это видно из сравнения суммы вычисленных и экспериментальных расстояний S—C и C—N 2,96 и 2,80 Å для молекулы HgXSCN и подтверждается исследованиями [15] микроволновых спектров изомерных соединений CH₃NCS (C—H 1,09, C—N 1,47, N—C 1,22, C—S 1,56 Å) и CH₃SCN (C—H 1,09, C—S 1,81, S—C 1,61 и C—N 1,21). Для понимания природы данного явления существенно рассмотрение экспериментальных данных. Весьма интересно, что общая длина связей S—C и C—N в ионе родана 2,82, в ковалентной роданогруппе 2,80 и ковалентной изо-роданогруппе 2,78 Å практически постоянна. (Подобное постоянство находим и в ионе азиды 2,30 Å и ковалентной азидной группе 2,34 Å). В этих

роданидов металлов до 20—30 параметров. Поэтому при проведении систематических рентгенографических исследований определенного класса химических соединений необходим отбор характерных соединений. Так, для комплексных роданидов металлов характерно образование комплексов с четверной и шестерной координацией роданогруппы вокруг металла-комплексобразователя. Вообще, в комплексных соединениях металлов эта координация наиболее распространена и, казалось, наиболее изучена. Однако введение роданогруппы во внутреннюю сферу различных комплексобразователей позволило открыть ряд новых существенных фактов по природе химического строения комплексных соединений металлов.

Известны два типа комплексных тетрароданидов металлов AB и A_2B (где A — одно- или двухзарядные ионы металла, B — тетрародановый комплекс металла):

а. Строение комплексного роданида ртути типа AB

Была исследована [18] структура кристалла $CoHg(SCN)_4$ (рис. 10). Джефри определил расстояние $Hg - S$ 2,5 Å и тетра-

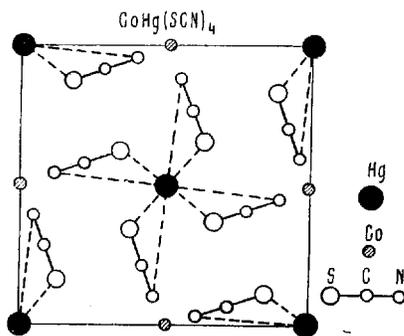


Рис. 10. Проекция структуры $CoHg(SCN)_4$ на плоскость (110)

эдрические углы $S - Hg - S$ 120 и 104°; остальные межатомные расстояния не установлены. Комплекс имеет ковалентные тетраэдрические связи $Hg - S$. Для выяснения вопроса о при-

родана направлены к ионам калия (аммония) и создают вокруг них окружение из атомов азота.

В структурах HgClSCN и HgBrSCN расстояния $\text{Hg} - \text{Cl}$, $\text{Hg} - \text{Br}$ и $\text{Hg} - \text{N}$ соседних молекул давали указание о довольно сильном электростатическом взаимодействии этих ато-

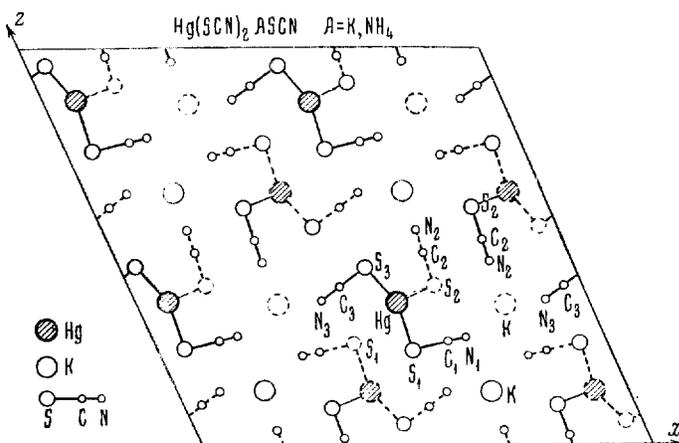


Рис. 9. Проекция структуры $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot \text{AsCN}$ на плоскость (101)

мов. В структурах $\text{KSCN} \cdot \text{Hg(SCN)}_2$ и $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{Hg(SCN)}_2$ об этом говорит большая деформация валентного угла $\text{S} - \text{Hg} - \text{S}$ за счет дополнительного электростатического взаимодействия роданогруппы с ионами калия.

Из тройных родановых соединений исследованы [17] $\text{CsBaCu}_2(\text{SCN})_7$ и $\text{CsBaAg}_2(\text{SCN})_7$, для которых установлены только элементарные ячейки и пространственные группы, тогда как структуры не были определены.

II. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТЕТРАКОМПЛЕКСНЫХ РОДАНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Основным методом определения структуры сложных неорганических соединений является построение электронной плотности кристалла. Сложность расшифровки структуры определяется числом параметров атомов, входящих в структурах

ционной воды уменьшается с возрастанием размера радиуса иона щелочного металла (или аммония), образуя ряд $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{CsCo}(\text{NCS})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Взаимная ориентация тетраэдрических ионов $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ в решетке ограничена расстоянием между атомами серы S_I и S_{II} порядка межмолекулярного взаимодействия 3,45 Å. Связь между соседними ионами $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ осуществляется посредством слабого электростатического взаимодействия ионов калия с окружающими каждый из них четырьмя атомами серы, находящимися на расстояниях 3,67, 3,59, 3,60, 3,76 Å. Кроме того, ион калия граничит с двумя атомами азота. Эти две связи значительно отличаются по длине: длины связей $\text{K} - \text{N}_I$ и $\text{K} - \text{N}_{II}$ равны, соответственно, 2,62 и 3,37 Å. Исходя из неравноценности этих связей, можно выделить в кристаллической решетке структурный элемент в виде молекулы $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4$. Значительное различие в радиусах катионов и комплексных анионов не допускает образования в случае A_2B простой структуры с высокой координацией и симметрией вокруг ионов калия, в результате чего наблюдается стремление к образованию даже молекулярной структуры. Сравнение структур AB и A_2B тетракомплексных роданидов показывает, что комплексный ион в этих структурах обладает соответственно симметрией 4 и 2. Понижение симметрии комплекса при изменении состава AB до A_2B объясняется переходом к молекулярной структуре.

Для выяснения природы химической связи в изородановом комплексном ионе $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ определено строение этого иона. Как видно по межатомным расстояниям $\text{Co} - \text{N}$ 2,15 Å, комплексе кобальта $\text{Co} - (\text{NCS})_4^{2-}$, сохраняя тетраэдрическую направленность ковалентных связей, обладает преимущественно ионным характером связи $\text{Co} - \text{N}$. Преобладающе ионный характер связи тетраэдрических комплексов двухвалентного кобальта подтверждается магнитными данными. Меллор и Гольдэкр (см. [21]) для $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ нашли $\mu_{\text{эфф}} = 4,16 \mu\text{B}$, что соответствует трем непарным электронам иона Co^{2+} на 3d-орбите. Из сопоставления рентгеновских данных по межатомным расстояниям, величин магнитных моментов для кристал-

роде связей в тетрародановых комплексах и об изменении их симметрии следует рассмотреть структуры соединений типа A_2B .

б. Стрoение комплексного роданида кобальта типа A_2B

Строение кристалла $A_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ ($A = K^+, NH_4^+$) видно из проекции структуры (рис. 11). Пространственное расположение атомов можно представить составленным из объемноцентрированной решетки тетраэдрических ионов $Co(NCS)_4^{2-}$

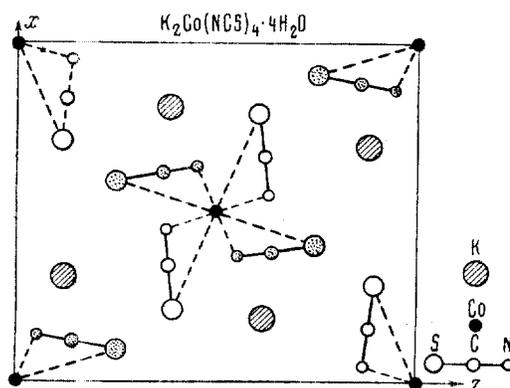


Рис. 11. Проекция структуры $K_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ на плоскость (101)

узлы которой окружены октаэдрами ионов калия. Октаэдры связаны двумя противоположными ребрами вдоль оси y . Сложное химическое соединение $K_2Co(NCS)_4$ обладает упаковкой структурных элементов типа антитриглы. Тетраэдрический комплекс $Co(NCS)_4^{2-}$ из всех своих элементов симметрии сохраняет в кристалле только ось симметрии 2-го порядка. Это соответствует двум структурно различным видам групп родана в кристаллической решетке $(SCN)_1$ и $(SCN)_2$.

Вследствие размещения молекул воды в пустотах объемноцентрированной решетки $K_2Co(NCS)_4 \cdot nH_2O$ возможен непрерывный переход от гидратированного кристалла до безводного кристалла при сохранении кристаллической ячейки. Из химической литературы известно, что содержание кристаллиза-

изомерных форм (со связями металл — сера и металл — азот) для комплексных соединений с линейными трехатомными группами. В монографии А. А. Гринберга [21] приведены интересные данные по нитро-нитритоизомерии роданосолей. В отношении роданогруппы сказано: «Одно время Вернер полагал, что ему удалось обнаружить солевую изомерию также для комплексов, заключающих координированную роданогруппу. Однако позднейшие исследования не подтвердили этого предположения. Таким образом, нитро-нитритоизомерия является пока единственно известным примером солевой изомерии комплексов». Применение рентгенографического метода для исследования комплексных роданидов позволило расширить область структурной изомерии и установить природу химической связи в изомерах.

Образование комплекса $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ лежит в основе характерной реакции для иона Co^{2+} , применяемой в аналитической химии для открытия кобальта. При понижении концентрации водного раствора происходит диссоциация изороданового комплексного иона кобальта $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ с образованием гидратированного иона Co^{2+} , что сопровождается изменением цвета раствора от синего до красного. Непрочность внутренней сферы комплекса $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ является следствием преобладания ионного характера связей.

Для выявления изменения природы химической связи в зависимости от природы металла был исследован ряд комплексов металлов второй группы периодической системы элементов (цинк, кадмий, ртуть), также образующих тетрародановые комплексы.

в. Строение комплексных роданидов цинка, кадмия и ртути типа A_2B

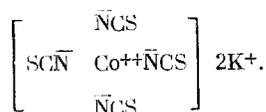
Цинк, кадмий и ртуть образуют кристаллические комплексные соединения с различным содержанием молекул воды $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$. Подобие рентгенографических данных [22] и равенство интенсивностей отражений рентгеновских лучей показывают изоморфизм $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что обуслов-

лов $A_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ и трех кубических кристаллов, в которых атом кобальта связан с атомами азота (табл. 4), следует, что природа связи в соединениях двухвалентного и трехвалентного кобальта различна.

Таблица 4

Соединение	Расстояние Co-N, Å	Магнитный момент, μВ
$A_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$. . .	2,15	4,16
$Co(NH_3)_6Cl_2$	2,5	4,96
$Co(NH_3)_6Cl_3$	1,9	0
$A_3Co(NO_2)_6$	2,04	0

Исходя из строения электронной оболочки иона Co^{2+} , следует написать формулу комплексного роданида кобальта в виде



Возникновение ионной связи в комплексах кобальта зависит от валентного состояния атома кобальта и степени электроотрицательности координированных групп. Эти условия соблюдаются в комплексе $Co(NCS)_4^{2-}$, где имеются двухвалентный кобальт Co^{2+} и электроотрицательный атом азота иона родана \bar{SCN} . В структурах $Co(NH_3)_6Cl_2$ и $A_3Co(NO_2)_6$, содержащих трехвалентный кобальт, связи $Co-N$ имеют преобладающе ковалентный характер, и в структуре $Co(NH_3)_6Cl_2$, имеющей двухвалентный кобальт, связи $Co-N$ являются ионно-дипольными.

Из химии ртути и платины известно, что эти элементы проявляют стремление к неомогенному сочетанию с роданогруппой вследствие электроотрицательного характера самих элементов. Подтверждением этого обстоятельства является расстояние $Hg-S$ 2,5 Å в кристалле $CoHg(SCN)_4$, соответствующее ковалентной связи между атомами ртути и атомами серы роданогруппы. В результате исследования [20] строения комплексных роданидов различных металлов открыто наличие двух

равных расстояниях $2,66 \text{ \AA}$ в вершинах прямоугольника со сторонами ($S_{\text{I}} - S_{\text{II}}$) $3,47$ и $3,90 \text{ \AA}$. Кроме того, атом кадмия связан с двумя атомами азота ($2 N_{\text{I}}$) роданогруппы комплексов кадмия из соседних элементарных ячеек, находящимися на расстояниях $2,45 \text{ \AA}$. Вдоль оси z кристалла образуется бескопечная цепь октаэдров ($2S_{\text{I}}$; $2S_{\text{II}}$ и $2N_{\text{I}}$), координированных вокруг атомов кадмия. Хотя атомы серы и атомы азота входят во внутреннюю сферу комплекса кадмия, но природа связей кадмий—сера и кадмий—азот существенно различается. Связи кадмий—сера являются преобладающе ковалентными и образуются dsp^2 -электронами атома кадмия. Судя по межатомным расстояниям, равным примерно $2,52 \text{ \AA}$ для ковалентной связи и $2,87 \text{ \AA}$ для ионной связи, найденное расстояние $2,66 \text{ \AA}$ можно характеризовать как промежуточную связь между ковалентной и ионной связями. Связи кадмий—азот являются ионными.

Образование квадратной валентной конфигурации характерно, помимо двухвалентных никеля, палладия и платины, также и для двухвалентных меди и серебра. Из элементов второй группы периодической системы только кадмий проявляет стремление использовать d -электроны для участия в образовании химической связи. Из анализа структуры $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ можно сделать вывод о неравноценности связей кадмия с участием и без участия d -электронов. Различие в строении комплексных соединений кадмия и цинка проявляется также в образовании октаэдрических связей в структуре $Cd(NH_3)_2Cl_2$ ($2Cd-N$, $4Cd-Cl$) по сравнению с тетраэдрическими связями в структуре $Zn(NH_3)_2Cl_2$ ($2Zn-N$, $2Zn-Cl$). Взаимное расположение соседних комплексов в плоскости (xoz) определяется расстояниями $S_{\text{I}}-S_{\text{II}}$ $3,65$ и $3,62 \text{ \AA}$, из значений которых получен средний межмолекулярный радиус серы $1,82 \text{ \AA}$. Расстояние между атомами азота соседних комплексов, расположенных вдоль оси y , $N_{\text{I}}-N_{\text{II}} = 2,87 \text{ \AA}$.

Весьма интересна роль атомов азота N_{II} роданогруппы в образовании структуры. Эти атомы образуют сильные водородные связи $N...HO$ с молекулами воды, что видно из укороченных расстояний $N_{\text{II}}-O = 2,73 \text{ \AA}$. По литературным данным, расстояния водородной связи $N...HO$ находятся в пределах $2,7-3,0 \text{ \AA}$ и расстояния водородной связи $O...H-O$ в пределах

лено незначительным различием в величинах ионных радиусов цинка Zn^{2+} 0,74 Å и кобальта Co^{2+} 0,72 Å. Таким образом, установлено, что цинк, как и кобальт, образует изородановый комплекс. Магнитный критерий характера химической связи не применим к соединениям цинка, которые диамагнитны, как

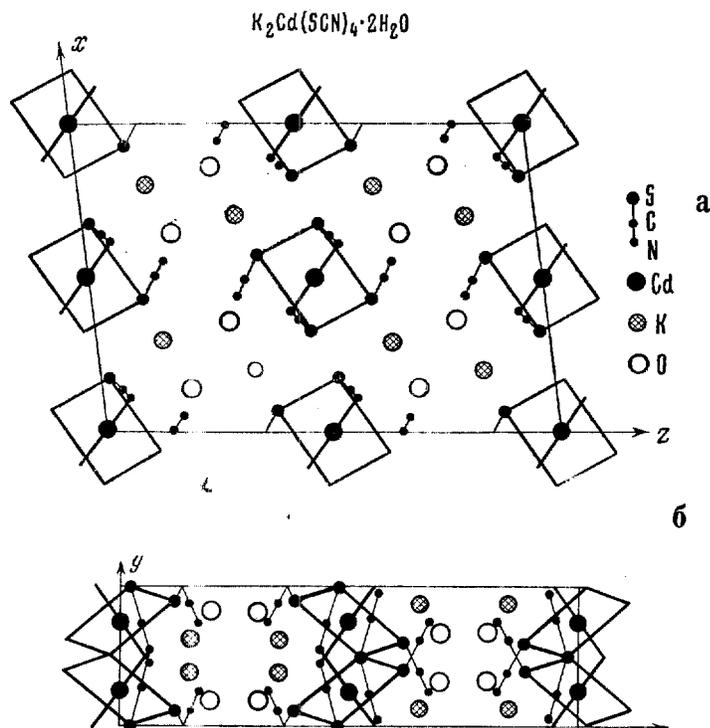


рис. 12. Проекция структуры:
а — $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ на плоскость (101); б — на плоскость (011)

для ионных связей, так и для ковалентных связей. Рентгенографическое исследование комплексных роданидов дает указание о преобладающе ионном характере связей двухвалентного кобальта и цинка.

В кристалле $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ открыта новая валентная конфигурация связей кадмия (рис. 12). Атом кадмия окружен четырьмя атомами серы ($2S_I$ и $2S_{II}$), расположенными на

изомерия определяется химической природой металла-комплексообразователя и не зависит от типа химической формулы АВ или A_2B .

В структурах типа АВ ($CoHg(SCN)_4$) и A_2B ($K_2Hg(SCN)_4$; рис. 13) находим аналогичную упаковку тетраэдрических комплексных ионов с антипараллельным расположением роданогрупп соседних комплексов. В кристалле $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$

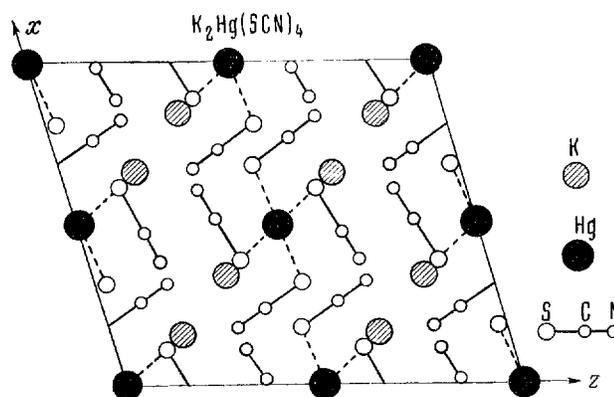


Рис. 13. Проекция структуры $K_2Hg(SCN)_4$ на плоскость (010)

тетраэдрические комплексные ионы повернуты друг относительно друга на определенный угол соответственно расположению осей симметрии кристалла. Понижение симметрии кристалла до моноклиной для $K_2Hg(SCN)_4$ по сравнению с $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ сопровождается повышением плотности упаковки. Поэтому соединение $K_2Hg(SCN)_4$ кристаллизуется в безводном состоянии. В кристалле $K_2Hg(SCN)_4$ ионы калия расположены на неравноценных расстояниях по отношению к атомам серы роданогрупп соседних комплексов $K - S_I$ 2,75 Å и $K - S_{II}$ 3,18 Å. Следовательно, образование молекулярной структуры в координационной решетке состава A_2B не зависит от явления структурной изомерии.

Наличие молекулярной структуры приводит к понижению собственной симметрии комплекса в решетке и структурной неэквивалентности роданогрупп в комплексе. Электростатическое взаимодействие ионов калия с атомами серы и атомами

2,5—2,8 Å. Второй атом водорода молекулы воды не образует водородной связи и направлен, повидимому, к атому серы S_{II} соседнего комплекса. Вершина треугольника молекулы H_2O , в которой расположен атом кислорода, повернута к иону калия, находящемуся на расстоянии $K - O$ 2,56 Å.

Ионы калия связаны с атомами серы, расположенными на расстояниях $K - S_I$ 3,46, $K - S_I$ 3,47 и $K - S_{II}$ 3,34 Å, и атомами азота $K - N_I$ 2,96 и $K - N_{II}$ 3,42 Å. Неравноценность связей калий — азот позволяет выделить отдельные молекулы состава $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$, соединенные в цепи вдоль оси y . Обычное представление о внутренней и внешней координационных сферах комплекса расширяется при анализе строения кристаллических комплексных соединений. В этом кристалле водородная связь $N...HO$ азота роданогруппы комплекса кадмия с молекулами воды является важным фактором. Устойчивость кристалла определяется прочностью водородных связей, которые легко могут быть разорваны при его нагревании. Иное кристаллохимическое значение имеют молекулы воды в ранее рассмотренных комплексах цинка и кобальта. Там молекулы воды занимают пустоты кристаллической решетки и, как показывают рентгенографическое и химическое исследования, кристалл может существовать в безводном состоянии. Устойчивость кристалла определяется степенью плотности упаковки атомов и, следовательно, безводный кристалл должен быть менее стабильным.

Кристаллы $K_2Hg(SCN)_4$ принадлежат к той же пространственной группе и содержат то же число весовых частиц в ячейке, как и кристаллы $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$. Различие заключается в расположении атомов ртути и кадмия, что позволяет осуществить тетраэдрическое окружение атома ртути роданогруппами с расстояниями $Hg - S_I$ 2,52 и $Hg - S_{II}$ 2,56 Å. Экспериментальные расстояния совпадают с вычисленными расстояниями для тетраэдрической ковалентной связи $Hg - S$ 2,52 Å. Связи ртуть — сера образуются sp^3 -электронами.

Таким образом, для соединений типа A_2B установлен переход от изороданового тетраэдрического комплекса цинка через промежуточный плоский комплекс кадмия к родановому тетраэдрическому комплексу ртути. Естественно, что структурная

отчетливо локализован атом азота, а в кристалле HgBrSCN включение атома брома вместо хлора приводит к более размазанному максимуму электронной плотности азота. Поэтому размеры ковалентной роданогруппы даны нами из расчета кристалла HgClSCN, а не HgBrSCN.

При анализе кристалла $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ расстояние Hg — S найдено 2,56 Å, что соответствует расстоянию $2,54 \pm \pm 0,02$ Å, установленному нами в кристалле $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$. По строению группы SCN получены следующие данные: S — C 1,57, C — N 1,33 Å и $\angle \text{SCN } 156^\circ 24'$. Как показывают изложенные ранее данные по химическому строению ковалентной роданогруппы, расстояние C — N 1,33 Å выходит за пределы двойной ковалентной связи C — N, в то время как в соответствии с валентными состояниями атомов углерода и азота в роданогруппе эта связь должна быть кратной. Подобное же замечание вызывает искажение угла SCN до $156^\circ 24'$, т. е. на 24° против линейной конфигурации.

Достаточно полное сопоставление кристаллохимии тетракомплексных роданидов металлов состава АВ и A_2B со строением родственных комплексных соединений галогенидов и цианидов, к сожалению, пока невозможно из-за отсутствия в литературе систематических исследований кристаллического строения. Например, из соединений типа K_2MCl_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) приведены данные только по элементарным ячейкам и пространственным группам для K_2ZnCl_4 , $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тогда как структуры этих соединений не изучены.

Весьма интересно сопоставление строения тетракомплексных роданидов и цианидов металлов второй группы периодической системы элементов — цинка, кадмия и ртути. В ряду комплексных цианидов наблюдается изоморфный переход, а в ряду комплексных роданидов — морфотропный переход. Все кристаллы $\text{K}_2\text{M}(\text{CN})_4$ имеют кубическую структуру, в которой атомы М тетраэдрически окружены группами CN, а ионы калия — октаэдрически. Вопрос о характере химической связи металла-комплексобразователя с цианидной группой остается открытым, так как в этих структурах координаты атомов углерода и азота отдельно не определялись. Влияние природы заместителя (SCN, CN) на выбор валентной конфигу-

азота роданогруппы приводит к искажению тетраэдрических углов Hg — S до 102 и 118°. Взаимная связь комплексов осуществляется посредством взаимодействия с ионами калия.

Понижение симметрии катиона, сопровождающееся увеличением его размера, может двояким образом сказываться на симметрии комплексного аниона в комплексных роданидах металлов типа AB и A_2B : 1) повысить симметрию комплекса. Например, кристаллы $Na_2Co(NCS)_4 \cdot 8H_2O$ в отличие от кристаллов $K_2Co(NCS)_4$ принадлежат к тетрагональной сингонии [23]. Это можно объяснить тем, что вследствие свойственного ионам натрия тетраэдрического окружения молекулами воды возрастает размер катиона, приближаясь к размеру аниона, и, следовательно, возникают препятствия образованию молекулярной структуры; 2) понизить симметрию комплекса. Например, в кристалле $[Cu(En)_2][Hg(SCN)_4]$, принадлежащем [24] к моноклинной сингонии, атомы ртути находятся в четырех кратных общих положениях, лишенных элементов симметрии, и, следовательно, комплексы включают четыре структурно неэквивалентные роданогруппы. Атомы меди находятся в центрах симметрии. Здесь катион представляет диэтилендиаминовый комплекс меди, состоящий из двух пятичленных колец, и упаковка его с роданидным комплексом ртути деформирует тетраэдрическое окружение ртути в решетке.

Методика рентгеноструктурного анализа сложных соединений показывает, что точность определения тяжелых и легких атомов структуры различная. Наличие тяжелого атома в структуре вызывает ряд побочных явлений: появление диффракционных волн обрыва, поглощение рентгеновских лучей в кристалле и др. Если подобные эффекты не устранены при исследовании структуры, то положение легких атомов следует находить геометрическим анализом, приводящим к точности определения межатомных расстояний 0,1 Å и выше. В противном случае можно прийти к неправильным кристаллохимическим выводам, как это видно из расшифровки структуры $[Cu(En)_2][Hg(SCN)_4]$, несмотря на то, что положение легких атомов C и N определялось из трехмерных сечений электронной плотности кристалла. При определении положения атома азота в присутствии атомов ртути по электронной плотности кристалла в кристалле HgClSCN

атомы 13-атомного комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_4^{2-}$ лежат в одной плоскости, близкой к плоскости (326). Вокруг платины в вершинах квадрата расположены четыре атома серы за счет связей, образуемых dsp^2 -электронами платины. Межатомное расстояние $\text{Pt} - \text{S}$, равное $2,38 \text{ \AA}$, хорошо согласуется с суммой ковалентных радиусов платины и серы $2,36 \text{ \AA}$. Ковалентный радиус серы

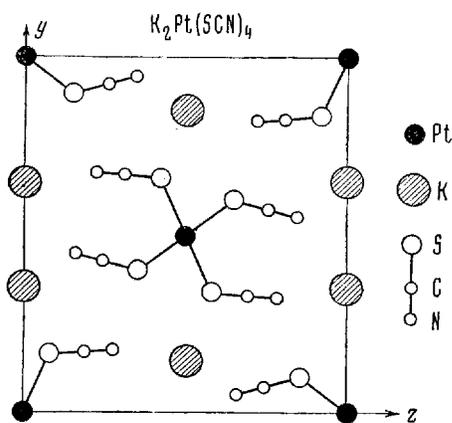


Рис. 14. Проекция структуры $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ на плоскость (100)

превышает радиус хлора на $0,05 \text{ \AA}$. Отсюда предполагаемое расстояние $\text{Pt} - \text{Cl} = 2,33 \text{ \AA}$. Это расстояние соответствует расстоянию $2,33 \text{ \AA}$, полученному для структуры хлороплатината калия, и расстояниям $\text{Pt} - \text{Cl}$ $2,30$; $2,25$ и $2,31 \text{ \AA}$, определенным [26] в структурах переходного ряда аммиакатов четырехвалентной платины. Различие в конфигурациях комплексов платины (плоская для K_2PtCl_4 и октаэдрическая для K_2PtCl_6) не отражается на размере ковалентного радиуса.

Из химии и кристаллохимии платины известно, что ее комплексы имеют ковалентный характер связи. Экспериментально определенные межатомные расстояния подтверждают ковалентную связь $\text{Pt} - \text{S}$ и $\text{Pt} - \text{Cl}$. Конфигурация четырех связей $\text{Pt} - \text{S}$ получена квадратная (оба расстояния $\text{S}_I - \text{S}_{II}$ равны $2,33 \text{ \AA}$). В кристалле $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ атомы хлора образуют [27] вокруг атома платины прямоугольную координационную группу со сторонами $3,41$ и $3,12 \text{ \AA}$. Расстояние $\text{Pt} - \text{Cl}$ равно $2,31 \text{ \AA}$.

рации комплексообразователя ярко проявилось в случае комплексов кадмия. При интерпретации этого явления необходимо учитывать энергию образования кристаллической решетки, которая зависит от термодинамической устойчивости комплексных ионов.

Расчет электронных конфигураций атомов по методу теории групп помогает систематизировать структуры с направленными валентностями, допуская и формальные предсказания типа структур. Вопрос о направленных валентностях и выявление факторов, определяющих зависимость валентной конфигурации от природы и валентных состояний атомов, относится к одному из важных разделов теории химического строения, который развивается на основе данных структурного анализа кристаллических соединений. Этот вопрос является частью общей проблемы физической химии, ставящей задачу объяснения причин образования и различия свойств химических соединений в газовой фазе, растворах и твердом теле. В этом отношении изучение кристаллического состояния веществ дает наибольшее разнообразие типов структур химических соединений, сопровождающееся наиболее сложными проявлениями природы химической связи. В частности, в кристаллическом комплексном роданиде кадмия можно отчетливо выделить весьма различные типы связи: ионные, ковалентные, межмолекулярные и водородные.

г. Строение комплексных роданидов платины и никеля типа A_2B

При рассмотрении тетрароданидов состава A_2B особое место следует отвести структурам с плоскими комплексами. Здесь типичными представителями являются комплексы платины, плоское строение которых объяснено квантово-химическими расчетами. В моноклинном кристалле $K_2Pt(SCN)_4$ особенность упаковки атомов металлов проявляется в расположении ионов калия парами вдоль моноклинной оси y (рис. 14). При этом ионы калия и атомы платины распределяются в плоскостях (100). Роданогруппы не лежат в плоскости симметрии и могут выходить из плоскости четырех связей $Pt-S$, однако все

и валентные углы равны 85 и 95°. В кристалле K_2PtCl_4 получен валентный квадрат.

Расстояние между соседними ионами калия составляет 3,74 Å (это расстояние в кристалле $KN_3 = 3,53$ Å). Ион калия окружен атомами серы и азота роданогрупп на расстояниях $K - S_{II}$ 2,83, $K - S_{III}$ 3,86, $K - N_I$ 2,99 и 3,53 и $K - N_{II}$ 2,96 и 3,00 Å. Перавноценность расстояний $K - S$ показывает, что в кристаллах с плоскими комплексами так же можно выделить молекулярную структуру, как и в кристаллах с тетраэдрическими комплексами. Эта кристаллохимическая закономерность выявилась при исследовании строения комплексных роданидов металлов. В случае комплексных галогенидов и цианидов металлов катионы и комплексные анионы в значительно меньшей степени различаются по размерам, и эта закономерность к ним не применима. Таким образом, приходим к выводу, что стремление к образованию молекулярной структуры определяется соотношением размеров комплексного аниона и катиона и не зависит от геометрической формы аниона.

В Советском Союзе интересные рентгеноструктурные исследования в области строения комплексных соединений металлов группы платины проводятся Г. Б. Богисем. В этих работах получены систематические данные по геометрической изомерии комплексов платины.

В рентгенографической литературе имеются данные [23], подтверждающие формулу комплексного роданида кобальта $Na_2Co(NCS)_4 \cdot 8H_2O$ (тетрагональный минерал жюльенит). В химической литературе имеются указания, что для роданидов никеля выбор типа комплекса зависит от природы щелочного металла (например, зеленые кристаллы $Na_2Ni(SCN)_4 \cdot 8H_2O$ и синие кристаллы $(K_4Ni(SCN)_6) \cdot 4H_2O$). Исследование кристаллов натриевой соли комплексного роданида никеля показало принадлежность их к триклинной сингонии и привело [24] к установлению правильной химической формулы $Na_4Ni(SCN)_6 \cdot 2H_2O$. Таким образом, для комплексных роданистых соединений металлов группы железа устанавливается образование, независимо от природы щелочного металла, тетрароданистых комплексов в соединениях кобальта и гексароданистых комплексов — в соединениях железа и никеля.

III. КРИСТАЛЛОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ГЕКСАРОДАНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Для выяснения строения и симметрии октаэдрических комплексных ионов, а также причин, определяющих координационные числа комплексных ионов в отношении ионов внешней сферы комплекса, проведено исследование комплексных гексароданидов металлов. При образовании октаэдрических комплексных анионов отношение размеров анионов и катионов еще более возрастает, чем это имело место в случае тетраэдрических комплексных анионов.

а. Гомология структур комплексных гексароданидов металлов

Соединения комплексных гексароданидов металлов состава A_nB , где A — одно- или двухвалентные ионы металла, B — гексародановый комплекс металла, можно получать в широких пределах варьирования $n = 1 - 4$: $PbPt(SCN)_6$; $K_2Pt(SCN)_6$; $K_3Rh(SCN)_6$; $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$; $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$; $K_4Mn(SCN)_6 \cdot 4H_2O$. В противоположность комплексным тетраэдрическим соединениям все указанные гексасоединения, несмотря на различие в составе, относятся к одному и тому же гомологическому ряду структур в пределах тригональной сингонии. Гомология обусловлена тем, что каркас структуры задается расположением больших комплексных гексародановых ионов, а мотив структуры — расположением катионов между слоями. Структурные переходы в гомологическом ряду $AB - A_2B - A_3B - A_4B$ показаны на рис. 15, на котором не отражены усложнения, вносимые возможной различной ориентацией октаэдрических комплексов. Все указанные структуры относятся к слоистому типу; число слоев ионов калия в пределах элементарной ячейки может меняться от 1 до 3.

В слоистых решетках часто встречаются нарушения строгой периодичности. Это обусловлено возможностью различного взаимного расположения слоев или распределений структурных частиц в пределах одного слоя, отличающихся друг от друга. В структурах комплексных гексароданидов металлов при числе весовых частиц в ячейке $z = 1$ все комплексные ионы имеют

одинаковую ориентацию, при $z = 2$ установлено чередование ориентации комплексных ионов вдоль оси c ячейки и при $z = 3$ — переменная ориентация комплексных ионов.

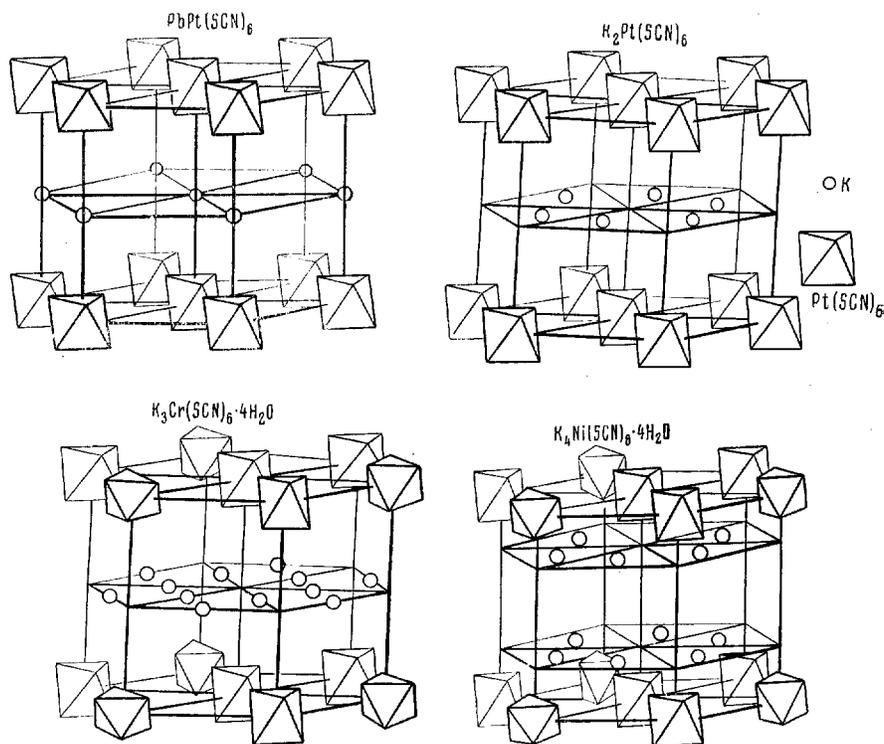


Рис. 15. Структура:
 a — $\text{PbPt}(\text{SCN})_6$; b — $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$; c — $\text{K}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; d — $\text{K}_4\text{Ni}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

б. Строение гексароданидного иона $\text{Rh}(\text{SCN})_6^{3-}$

Строение гексаккомплексных ионов металлов было выяснено при исследовании [22] кристалла $\text{K}_3\text{Rh}(\text{SCN})_6$, проекции структуры которого показаны на рис. 16. Межатомное расстояние $\text{Rh} - \text{S}$ в комплексе $\text{Rh}(\text{SCN})_6^{3-}$ равно $2,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Вследствие ковалентного характера связей d^2sp^3 и dsp^2 и равенства ковалентных радиусов трехвалентного родия ($1,32 \text{ \AA}$) и двухвалентной платины ($1,31 \text{ \AA}$) расстояния $\text{Rh} - \text{S}$ в $\text{K}_3\text{Rh}(\text{SCN})_6$

и $Pt - S$ в $K_2Pt(SCN)_4$ совпадают. Валентный угол атома серы $Rh - S - N$ равен 120° . Межмолекулярный радиус атома серы $1,88 \text{ \AA}$. Симметрия комплексного иона $Rh(SCN)_6^{3-}$ в кристалле $\bar{3}$. Для гексакомплексных ионов в кристаллах гомологичных соединений характерна почти параллельная ориентация

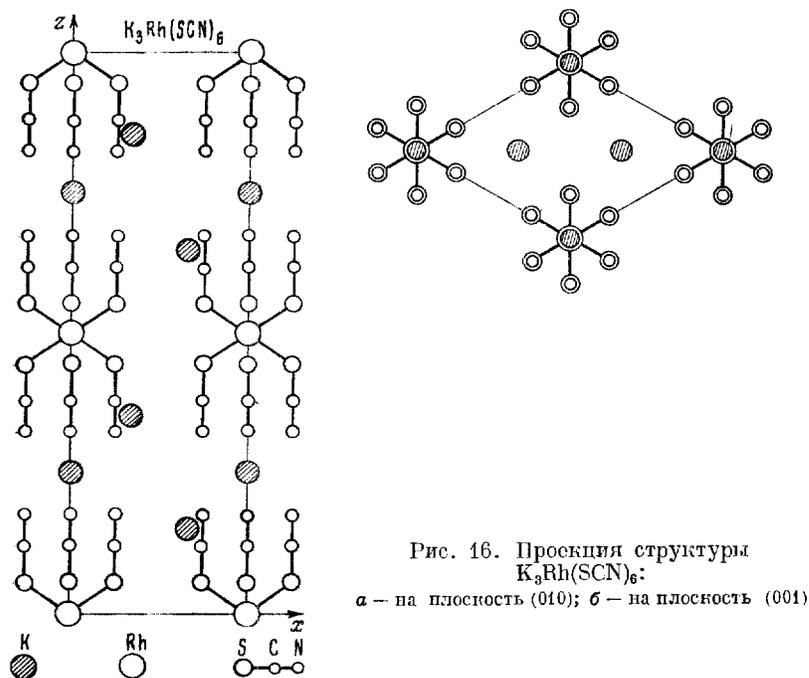


Рис. 16. Проекция структуры $K_3Rh(SCN)_6$:
а — на плоскость (010); б — на плоскость (001)

роданогрупп вдоль одной из тройных осей симметрии октаэдра. Вследствие этого гексакомплексный ион приобретает форму вытянутой 3-гранной колонки с симметрией ромбоэдра, а не октаэдра. Понижение симметрии гексароданидных комплексных ионов объясняет различие симметрий кристаллов гексароданидов и гексацианидов.

в. Симметрия комплексных ионов и симметрия кристаллов тетра- и гексароданидов металлов

Присоединение роданогруппы к вершинам тетраэдра, квадрата и октаэдра с валентным углом при вершине приводит к исчезновению различных элементов симметрии в формуле

$K_2Pt(SCN)_4$, и для комплексных гексароданидов металлов: $K = 2$ для $PbPt(SCN)_6$; $K = 12$ для $K_2Pt(SCN)_6$; $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$; $K = 8$ для $K_3Rh(SCN)_6$; $K = 12$ для $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$. Координационное число комплексного иона относительно ионов внешней сферы изменяется в первую очередь при изменении соотношения размеров структурных частиц (тетра- и гексароданиды типа A_nB при $n = 1, 2$) и отношения числа структурных частиц (тетрароданиды типа A_nB при $n = 1, 2$ и гексароданиды типа A_nB при $n = 1, 2, 3, 4$). Изменение координационных чисел комплексных соединений нельзя рассматривать только в зависимости от указанных факторов, но следует принимать во внимание и тип структуры.

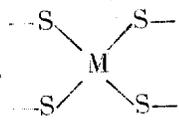
Образование слоистых структур в рассматриваемых комплексных соединениях определяется в первую очередь размером, формой и симметрией комплексного иона, а образование молекулярных структур — отношением чисел и соотношением размеров структурных частиц. Для установления причин образования определенных типов структур простых и комплексных соединений металлов главное значение имеет анализ взаимного влияния химически разнородных атомов при образовании химической связи в кристаллических соединениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате рентгеноструктурного исследования строения простых и комплексных роданидов металлов получен большой экспериментальный материал, обобщение которого позволило систематизировать данные по кристаллическим структурам на основании типа химической связи и вывести ряд кристаллических закономерностей строения неорганических соединений.

В этой работе открыт ряд новых фактов по химическому строению: 1) роданогруппы; 2) ионных кристаллов роданидов металлов; 3) молекулярных роданистых соединений; 4) роданистых соединений с водородной связью; 5) комплексных роданидов ряда переходных металлов, а также металлов II группы периодической системы, образующих наиболее распространенную 4 и 6 координацию вокруг металла-комплексобразователя.

симметрии, выведенной для правильных геометрических фигур. Для комплексных тетра- и гексароданидов, цианидов и галогенидов металлов симметрия комплексного иона по сравнению с симметрией соответствующего кристалла может быть: 1) сохранена и совпадать с симметрией кристалла; 2) сохранена и быть ниже симметрии кристалла; 3) понижена и совпадать с симметрией кристаллов; 4) понижена и быть ниже симметрии кристалла; 5) утрачена. Понижение симметрии комплекса при образовании кристаллов есть следствие деформации валентных углов под влиянием поля кристалла. Поэтому изменение симметрии комплекса зависит от тех условий, которые определяют поле кристалла и прочность связей в комплексных ионах. Важным обстоятельством является то, что деформация валентных углов часто наблюдается в кристаллических структурах, причем точные определения межатомных расстояний в комплексных роданидах металлов показали, что расстояния валентных связей в комплексном ионе остаются постоянными. Следовательно, поле кристалла существенно изменяет валентные углы и практически не изменяет межатомные расстояния в комплексном ионе. Это обусловлено тем, что энергия химической связи (ионной или ковалентной) значительно превышает энергию межмолекулярного взаимодействия. Во внутренней сфере ком-

плекса, например,  атомы M — S прочнее связаны между собой, чем атомы S — S. Поэтому расстояние S — S будет изменяться в большей степени, чем расстояние M — S.

г. Координационные числа и переход к молекулярным и слоистым структурам в тетра- и гексароданидах металлов

Координационные числа K комплексных ионов относительно ионов внешней сферы, выделенные по ближайшим межатомным расстояниям, будут для комплексных тетрароданидов металлов: $K = 4$ для $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$; $K = 2$ для $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$;

Из анализа и сопоставления кристаллических структур различных роданидов металлов, а также структур роданидов, цианидов и галогенидов металлов установлен ряд кристаллохимических закономерностей, имеющих общее значение для кристаллохимии простых и комплексных неорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов, В. А. Поспелов. Журн. физ. химии, **21**, 521, 405, 879, 1947.
2. Г. С. Жданов, Е. А. Шугам. Журн. физ. химии, **19**, 433, 515, 519, 1945.
3. Н. Р. Клуг. Z. Kristallogr., **85**, 214, 1933.
4. W. Büssen, P. Günter, R. Tübing. Z. phys. Chem., **24**, 1, 1934.
5. З. В. Звонкова, Г. С. Жданов. Журн. физ. химии, **23**, 1495, 1949.
6. С. J. Veard, В. Р. Bailey. J. Chem. Phys., **15**, 762, 1947.
7. С. J. Veard. J. Chem. Phys., **18**, 1437, 1950; **19**, 975, 1951.
8. З. В. Звонкова, Г. С. Жданов. Журн. физ. химии, **24**, 1345, 1950.
9. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова. Докл. АН СССР, **82**, 743, 1952.
10. Г. С. Жданов, И. Г. Исмаиладзе. Докл. АН СССР, **68**, 95, 1949.
11. Р. К. Эванс. Введение в кристаллохимию. М., Госхимиздат, 1948.
12. Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947.
13. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова. Журн. физ. химии, **25**, 100, 1951.
14. З. В. Звонкова, Г. С. Жданов. Журн. физ. химии, **26**, 586, 1952.
15. В. L. Crowford, D. E. Mann. Ann. Rev. Phys. Chem., **1**, 151, 1950.
16. Г. С. Жданов, В. В. Сападзе. Журн. физ. химии, **26**, 469, 1952.
17. А. Ferrarì, L. Cavalca. Gazz. chim. ita., **78**, 806, 1948.
18. J. M. Jeffrey. Nature, **159**, 610, 1947.
19. П. Селвуд. Магнетохимия. М., ИЛ, 1949.
20. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова. Журн. физ. химии, **24**, 1339, 1950.
21. А. А. Грипберг. Введение в химию комплексных соединений. Л., Госхимиздат, 1951.

22. З. В. Звонкова. Журн. физ. химии, **26**, 1798/1804, 1952; **27**, 98, 1953.
23. Зап. Ленингр. горн. ин-та **13**, вып. I, 127, 1939.
24. H. Schuloudi, C. H. Carlisle. Nature, **166**, 367, 1950.
25. G. Kimball. J. Chem. Phys., **8**, 188, 1940.
26. Г. Б. Боккий. Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 170, 1951.
27. Н. В. Белов, Г. Б. Боккий, Л. А. Попова. Изв. АН СССР. ОХН, **249**, 1947.
28. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, В. П. Глушкова. Журн. физ. химии, **27**, 106, 1953.
29. Г. С. Жданов, К. И. Тобелко, З. В. Звонкова. Докл. АН СССР, **88**, 679, 1953.

Page Denied

Next 40 Page(s) In Document Denied

К. Т. ПОРОШИН

О ЦИКЛИЧЕСКО-ПЕПТИДНОМ
СТРОЕНИИ БЕЛКА

—

K. T. POROSHINE

SUR LA STRUCTURE CYCLOPEPTIDIQUE
DES PROTÉINES

О ЦИКЛИЧЕСКО-ПЕПТИДНОМ СТРОЕНИИ БЕЛКА

Проблема белка является наиболее сложной и важной в области современного естествознания. Хорошо известна формулировка Ф. Энгельса [1], указывающая, что *«Жизнь есть способ существования белковых тел, и этот способ существования состоит по своему существу в постоянном самообновлении химических составных частей этих тел»*. Одна из центральных задач науки состоит в познании химического строения белка. Решение этой задачи заключается в раскрытии химической структуры белка и его физических свойств, его превращений и изменений, зависящих часто не только от химической и физической специфики, но и от той среды, в которой он находится.

Среди природных и синтетических высокомолекулярных соединений белки занимают особое место. Достаточно указать на основные отличия природных белковых полимеров от синтетических высокомолекулярных соединений (в частности, полиамидов). Эти отличия заключаются, с одной стороны, в том, что в белках чередуются значительные количества разнообразных мономеров (аминокислот), а с другой, в том, что полярность заряженных групп придает особенность внутримолекулярным силам. По крайней мере эти две особенности имеют большое значение не только для структуры макромолекул белка, но и в создании высокоорганизованных белковых соединений, способных выполнять постоянный обмен веществ с окружающей их внешней средой.

Изучение химического строения белка в течение последнего времени сводится к двум основным направлениям. К одному относится так называемая полипептидная теория, признающая в молекуле белка только пептидные связи, ко второму — циклическая пептидная теория с ее 1,4 (ациламинными) и 2,5 (амидными) пептидными замещениями у пиперазинов.

Согласно этим представлениям возможны две схемы построения микроструктуры белка. По «структуре 1» пиперазиновые циклы образуют основную цепь, а полипептидные цепочки, главным образом трипептидные, являются боковыми, заканчиваясь карбоксильными группами. По «структуре 2» пептидные цепи, могущие достигать и большой величины, связаны циклами через каждые три азота. Схемы этих микроструктурных фрагментов приведены ниже:

Схема 1

(Структура 1)

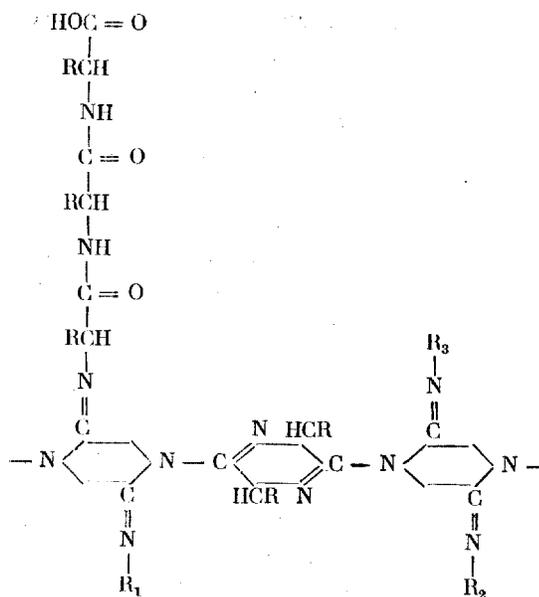
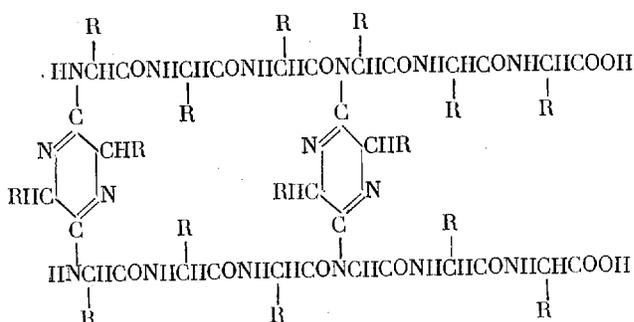
R₁, R₂, R₃, -трипептидные цепочки

Схема 2
(Структура 2)



Второе направление многообразное и содержательнее первого, и оно открывает широкие перспективы в изучении белка. Работы академика Н. Д. Зелинского [3] и его школы ведутся именно по второму направлению.

Предшественником современной теории химического строения белка явился знаменитый русский ученый А. Я. Данилевский [4]. Он впервые подошел к структуре белка с точки зрения органической химии, и им было указано на большое значение молекулярного веса белка и амфотерный его характер. А. Я. Данилевский применил биуретовую реакцию для установления структуры белка, на основании которой он задолго (1888 г.) до Гофмейстера и Э. Фишера почти вплотную подошел к вопросу о наличии пептидных связей в белковой молекуле. Одновременно следует указать, что А. Я. Данилевский не придерживался точки зрения, признающей только полипептидное строение белка. Не менее значимыми являются его работы о микромолекулах белка и способах их соединения в макромолекулы. После работ А. Я. Данилевского, являющимися значительными для теории химического строения белка, большое развитие приобрели хорошо известные работы Гофмейстера, а затем и Э. Фишера [5], высказавших определенные положения о строении белка как полипептидных построениях. Полипептидная теория Гофмейстера — Фишера — Абдергальдена нашла широкое распространение и поддержку большинства химиков.

Эта теория основывается на следующих четырех положениях: синтез пептидов, выделение пептидов из продуктов ферментативного и кислотно-щелочного гидролиза, ферментируемость синтетических I-форм пептидов определенными ферментами и, наконец, образование медных «биуретовых» комплексов пептидов и белка.

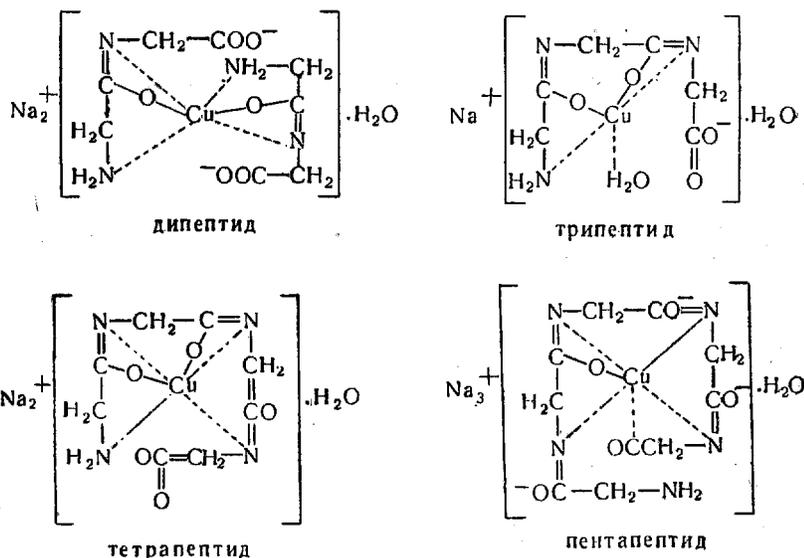
Однако, несмотря на известную простоту и стройность теории полипептидного строения белка, подтверждаемую приведенными выше положениями, появились факты, противоречащие этой теории, роль которых увеличивалась с каждым годом. В связи с этим небезинтересно будет привести выражение творца химического строения А. М. Бутлерова: «Факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки; от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем» [2].

Какие же факты не могли быть объяснены полипептидной теорией? Такими фактами являются: выделение циклических форм при деструкции белка, нахождение пиперазинов в продуктах восстановления белка, установление количественного содержания дикетопиперазинов в белках, обнаружение в продуктах окисления оксамида, получающегося только при окислении дикетопиперазинов, наличие цветных реакций белков, указывающих на существование циклических структур в белковой молекуле (реакция с пикриновой и динитробензойной кислотами), и др.

Наиболее важное значение имели исследования советских ученых [6] по количественному установлению циклических форм в белках, а также по исследованию «биуретовых» медных комплексов аминокислот, пептидов, амидинов, белков и продуктов их деструкции. Н. И. Гаврилов совместно с В. С. Балабухой [6] разработали оригинальный ионофоретический метод, с помощью которого они количественно установили содержание дикетопиперазиновых структур в ряде белков. Это послужило доказательством существования циклических форм азота в молекуле белка. Позже Н. И. Гаврилов с А. В. Копериной [6], применяя метод электровосстановления белков, доказали как существование циклических структур, так и количественное содержание дикетопиперазинов в ряде нативных белков.

В нашем сообщении мы остановимся на изучении металло-органических, в частности, медных «биуретовых» комплексов некоторых пептидов, амидиновых производных дикетопиперазина и белков.

Пептиды в зависимости от длины цепи образуют медные, так называемые «биуретовые» комплексы трех типов: дипептиды — «синие»; трипептиды — «фиолетовые»; тетра- и выше пептиды — «красные» комплексы. Спектрофотометрические кривые поглощения света этих медных «биуретовых» комплексов имеют характерные максимумы, соответственно при следующих длинах волн света: 610—630 м μ , 580 м μ и 505—515 м μ . Рядом ученых [7] установлено, что пептиды способны вступать в стехеометрические отношения с медью при образовании комплекса. Структурные формулы «биуретовых» комплексов пептидов различной длины приведены ниже.



Спектрофотометрические кривые, полученные нами при исследовании двух гексапептидов (аланил-тетраглицил-глицин и аланил-аланил-триглицил-глицин) приведены на рис. 1. Для сравнения на этом рисунке приведена спектрофотометрическая кривая глицинового тетрапептида.

Помимо пептидов нами спектрофотометрически были исследованы амидин-дигидропиразин-бисдиглицилглицин, в виде его метилового эфира, и дана структура медного «биуретового» комплекса этого амидина.

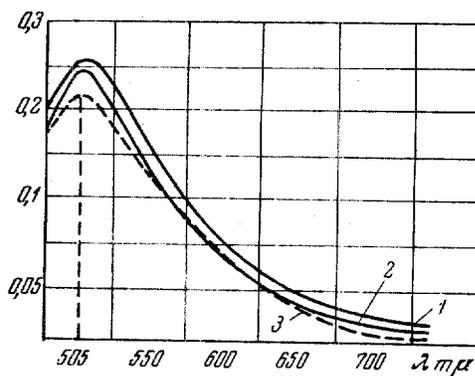


Рис. 1. Спектрофотометрические кривые «биуретовых» комплексов пептидов.

1 — аланил - тетраглицил - глицин; 2 — аланил - аланин - триглицил - глицин; 3 — триглицил - глицин

Исследование амидина представляло интерес в связи с тем, что это соединение построено из восьми аминокислотных остатков, что соответствует октапептиду. Можно было бы ожидать либо спектра поглощения, аналогичного гексапептиду, либо спектра поглощения удвоенной интенсивности дипептида (если не будет участвовать амидинная группа в образовании комплекса), или, наконец, двойного спектра поглощения трипептида (в случае, если будет участвовать в образовании комплекса амидинная группа).

Спектрофотометрическая кривая раствора «биуретового» медного комплекса исследуемого амидина приведена на рис. 2. На этом же рисунке приведены для сравнения кривые спектров поглощения белка (казеиновой кислоты) и трипептиды. Как можно видеть, амидин имеет максимум поглощения на длине волны, равной 580 мμ, т. е. его «биуретовый» комплекс соответствует трипептидному комплексу. Следовательно, хотя амидин по числу аминокислотных остатков равен октапептиду, но включенная циклическая структура в виде дигидропиразина разде-

ляет гексапептидную цепь на две равные — трипептидные — и тем самым не дает возможности образовываться «биуретовому» медному комплексу гексапептидного характера. Можно также сделать вывод, что в образовании комплекса участвует и амидинная группа, давая тем самым возможность образования пол-

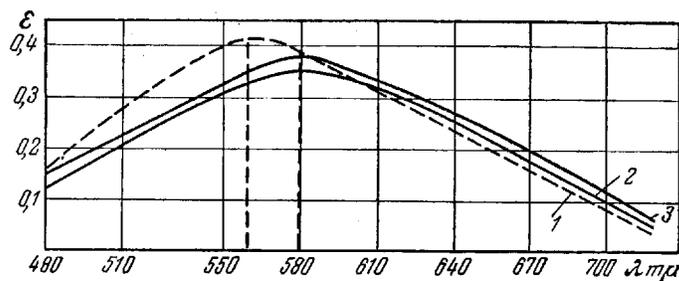
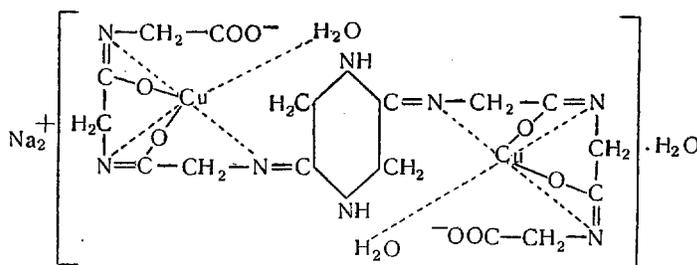


Рис. 2. Спектрофотометрические кривые амидина, трипептида и белка (казеиновой кислоты).

1 — аспартиновая кислота; 2 — трипептид (глициловый); 3 — амидин

ного медного комплекса за счет трипептидов, связанных с циклом. Исходя из этих положений, структура «биуретового» комплекса исследуемого амидина имеет следующий вид:



В образовании медного «биуретового» комплекса пептидов имеет большое значение концентрация водородных ионов, так как в зависимости от этого меняется и интенсивность поглощения. Наиболее устойчивые «биуретовые» медные комплексы образуются в зоне 11,5 — 12,5 рН. Нами была определена устойчивость пептидов в зависимости от перехода из сильно щелочной зоны в менее щелочную. В качестве показателя была взята величина интенсивности поглощения света (ϵ) при $\lambda = 505$ мμ (для глицинового тетрапептида и при $\lambda = 580$ мμ

(для трипептида). Путем электрометрического титрования (водородный электрод) определялись величины рН, а спектрофотометрически — величина ϵ . Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 3.

Таблица 1

Величина интенсивности поглощения света медными «биуретовыми» комплексами пептидов в зависимости от концентрации водородных ионов

Трипептид		Тетрапептид	
ϵ	рН	ϵ	рН
0,6412	12,55	0,6210	12,68
0,5311	12,20	0,6015	11,42
0,4512	11,82	0,5815	10,82
0,3802	11,42	0,5585	10,05
0,3210	10,92	0,5010	9,35
0,2495	10,10	0,4110	8,80
0,1850	9,55	0,3205	8,40
0,1050	8,20	0,2015	7,95
0,0455	7,40	0,0610	7,43

На рис. 3 для сравнения приведены результаты исследований с пептонами казеина (казеиновой кислоты).

Детальные исследования медных «биуретовых» комплексов пептидов дали нам возможность [8] установить следующее.

1. При прибавлении меди к смеси пептидов (ди-, три- и тетрапептидам) в первую очередь возникают «красные» комплексы за счет тетрапептидов. После того как последние будут связаны медью полностью, наступает образование «фиолетового» комплекса — трипептида и, наконец, возникает «синий» (дипептидный) комплекс. При наличии в смеси аммиака последний дает аммиакат меди после связывания всех пептидов.

2. В образовании «биуретовых» комплексов медь может отниматься от пептидов путем прибавления к комплексу пептида большей длины. Так, из «синего» дипептидного комплекса путем прибавления трипептида возникает «фиолетовый» комплекс — трипептидный, из которого путем прибавления тетрапептида образуется «красный» комплекс.

Пользуясь установленными свойствами, можно отдельно определить количество пептидов, находящихся в смеси и различающихся между собой по длине цепи. Этот метод дифференцированной спектрофотометрии был описан нами ранее [8]. Пользуясь этим методом, нами было установлено образование при первичном гидролизе белка пептидов большой длины.

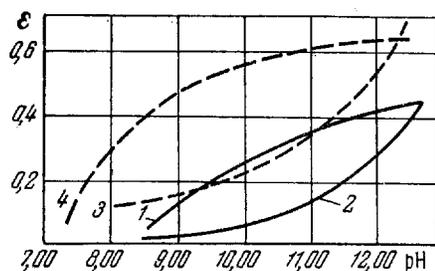


Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения света медных «биуретовых» комплексов от концентрации водородных ионов.

1 — красные «биуретовые» комплексы гидролизата — пептона; 2 — фиолетовые «биуретовые» комплексы гидролизата пептона; 3 — «биуретовый» комплекс трипептида (глицилового); 4 — «биуретовый» комплекс тетрапептида

Для изучения структуры белка большое значение приобрели исследования в области металлоорганических «биуретовых» комплексов. Этим вопросом занимался ряд ученых [9]. Однако основным недостатком исследований в области металлоорганических «биуретовых» комплексов белков явилось то обстоятельство, что для изучения брались препараты белка без какой-либо химической и физико-химической их характеристики.

В наших исследованиях ставилась задача спектрофотометрически исследовать медные «биуретовые» комплексы некоторых белков. В качестве объектов исследования были взяты: казеин по Гаммерстону, глицинин (белок из семян сои), легумин (белок из семян гороха) и желатина. Кроме того, нами были специально приготовлены белковые препараты в виде так называемых протокислот, выделенные из белков растительного и животного происхождения по известному методу С. С. Перова [10]. К таким объектам относились казеиновая и фибриновая

протокислоты, а также препараты, выделенные из семян гороха и овса. Характеристика препаратов белков, полученных в виде протокислот, дана в табл. 2.

Таблица 2

Химическая и физико-химическая характеристика белковых препаратов

Показатели	Наименование белковых препаратов			
	казени	фибрил	овес	горох
Число титрования *	8,35	9,3	8,09	9,10
Рефракция	1,3350	1,3348	1,3350	1,3346
Вязкость уд. ($\eta_{уд}$)	1,30	1,53	1,40	1,71
Поверхностное натяжение	0,80	0,90	0,78	0,85
Электропроводность $K \cdot 10^{-5}$	48,25	47,07	55,00	58,48
Удельное вращение (α)	-95°	-82°	-82°	-91,50°
Азот аминный	0,32	0,37	0,42	0,35
Азот общий	15,60	15,20	15,71	15,60
Азот амидный	1,62	1,75	1,80	1,90
Азот оснований	3,19	3,45	3,60	3,50
Азот моноаминокислот	10,25	10,79	10,22	9,85

Примечание. Для физико-химических измерений использовались 1%-ные растворы белка в едком натре. Количество щелочи, необходимое для полного переведения белка в протеинат, бралось в эквивалентном отношении к препарату, что определялось, исходя из числа титрования. Для определения удельного вращения применялись 1%-ные растворы белка в 0,1 н. щелочи. Измерения выполнялись при 18°.

Для приготовления растворов медных «биуретовых» комплексов применялась следующая методика. К навеске белкового препарата в 200 мг прибавлялось 100 мл 3%-ного едкого натра. После растворения белка к щелочному раствору небольшими порциями при энергичном встряхивании вносилось 0,25 М уксуснокислой меди до появления исчезающих хлопьев гидрата окиси меди. По истечении одного часа осадок отцентрифугировался и окрашенный раствор медного «биуретового» комплекса поступал на спектрофотометрическое исследование. Результаты спектрофотометрических наблюдений над раство-

* Число титрований — количество 0,1 н. NaOH в мл, необходимое для нейтрализации одного грамма белка по фенолфталеину.

рами медных «биуретовых» комплексов казеина, глицинина, ле-
гумина и желатины сведены в табл. 3.

Таблица 3

Значение ϵ^ для растворов медного «биуретового» комплекса белков*

Длина волны, м μ	Казеин Гаммерстена	Глицинин	Легумин	Желатина
480	0,1120	0,2275	0,2130	0,2512
505	0,2315	0,2750	0,2520	0,3620
530	0,3250	0,3470	0,2980	0,4553
550	0,3760	0,3830	0,3310	0,5020
560	0,3880	0,3935	0,3487	0,5120
570	0,3712	0,3765	0,3312	0,5329
580	0,3507	0,3620	0,2768	0,5005
610	0,3015	0,3245	0,2315	0,4112
630	0,2610	0,2753	0,2248	0,3528
690	0,1468	0,1674	0,0870	0,0201
730	0,0685	0,0735	0,0129	0,0120

* ϵ — коэффициент величины поглощения света.

Спектрофотометрические кривые поглощения света растворами медных «биуретовых» комплексов этих белков показаны на рис. 4.

Как видно из цифр, приведенных в табл. 3, и кривых спектров поглощения (рис. 4), все эти белки, за исключением желатины, имеют один максимум поглощения на длине волны 560 м μ . Желатина имеет максимум, сдвинутый в сторону большей длины световых волн, 570 м μ . Характерна для этих препаратов различная интенсивность поглощения света, что указывает на разное строение медного «биуретового» комплекса с отдельными компонентами белковой макромолекулы. Характер кривых для каждого из этих белков также отличен. Наклон кривых на участке 480—550 м μ характеризует различие в количественном содержании тех частей в белковой макромолекуле, которые образуют с медью так называемые «красные биуретовые» комплексы. В подтверждение этого было установлено при помощи разработанного нами [8] метода дифференциро-

ванной спектрофотометрии соотношение количеств меди, необходимых для образования «красного» и «фиолетового» комплексов. Результаты исследования приведены в табл. 4.

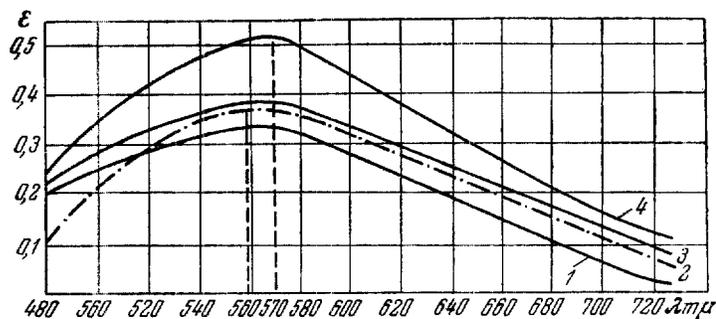


Рис. 4. Спектрофотометрические кривые поглощения света «биуретовыми» комплексами белков.

1 — легумин; 2 — казеин по Гаммерстену; 3 — глицинин; 4 — желатина

Таблица 4

Количество меди, связанной в «биуретовые» комплексы белков

Наименование белка	Количество белка, г	Количество меди, необходимое для образования				
		количество всей навески белка, мг	«красного» комплекса		трипептидного «фиолетового» комплекса	
			мг	%	мг	%
Желатина	1,25	140,0	8,4	6,0	131,6	94,0
Легумин	1,32	187,1	9,91	5,3	177,19	94,7
Глицинин	1,35	236,5	10,1	4,24	226,4	95,75
Казеин Гаммерстена . .	1,17	134,5	9,81	7,3	124,69	92,70

Примечание. Количество меди, необходимое для образования «биуретового» комплекса всей навески белка, определялось титриметрическим методом [6].

При анализе табл. 4 можно сделать заключение, что исследуемые препараты белков казеина Гаммерстена, желатин, а также растительные белки, выделенные по так называемому классическому — солевому способу, различаются между собой как по количеству меди, необходимой для образования «биуре-

того» комплекса всей навески белка, так и по количествам меди, идущим на связывание «красного» (тетра-, пента- и гексапептидов) и «фиолетового» (трипептидного) комплексов. Наибольшее количество меди, необходимое для образования «красного» комплекса, имеет казеин (7,3%), затем желатина (6,0%). Растительные белки характеризуются пониженными цифрами: легумин 5,3% и глицинин 4,24%. Основная масса белка

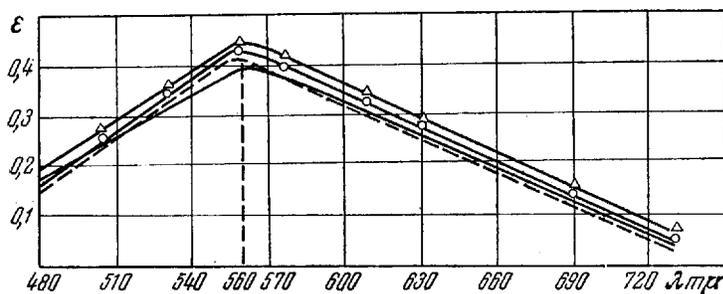


Рис. 5. Спектрофотометрические кривые поглощения света «биуретовыми» комплексами белковых протокислот.

1 — казеиновая кислота; 2 — фибриновая кислота; 3 — белок гороха; 4 — белок овса

представлена соединениями, дающими с медью «биуретовые» комплексы трипептидного характера. Это выражается следующими цифрами: казеин 92,7%, легумин 94,7%, глицинин 95,76% и желатина 94,0%.

После спектрофотометрического исследования этих белков было проведено аналогичное изучение белковых препаратов, выделенных по типу «протокислот». Метод приготовления растворов медных «биуретовых» комплексов был тот же, что и для предыдущих белков. Результаты спектрофотометрического изучения «биуретовых» растворов белков, выделенных по типу казеиновой протокислоты, сведены в табл. 5. Кривые спектров поглощения растворов медных «биуретовых» комплексов белков типа протокислот представлены на рис. 5.

При анализе опытных данных, приведенных в табл. 5, и кривых рис. 5 можно сделать вывод, что растворы медных «биуретовых» комплексов белков типа протокислот имеют максимум поглощения света для длины волны, равной 560 мμ.

Таблица 5

Значение ϵ для раствора «биуретового» комплекса белков, выделенных по методу получения казеиновой кислоты [10]

Длина волны, μ	Казеин	Фибрин	Белок из семян гороха	Белок из семян овса
480	0,1735	0,1552	0,1950	0,1743
505	0,2538	0,2458	0,2672	0,2457
530	0,3418	0,3310	0,3575	0,3179
550	0,4025	0,3920	0,4182	0,3743
560	0,4269	0,4115	0,4388	0,4076
570	0,4035	0,3840	0,4250	0,3790
580	0,3958	0,5720	0,4062	0,3693
610	0,3140	0,3012	0,3328	0,3005
630	0,2745	0,2507	0,2817	0,2537
690	0,1250	0,1138	0,1513	0,1230
730	0,0462	0,0430	0,0527	0,0537

Интенсивность поглощения света для белковых препаратов почти одинакова. Наибольшая разность в интенсивности поглощения света наблюдается при длине волны 580 μ между белком гороха и белком семян овса. Эта разность достигает величины 0,0359. В белках, выделенных другими методами, помимо того, что имеется расхождение в максимумах поглощения света (желатина при $\lambda = 570 \mu$, казеин по Гаммерстену при $\lambda = 560 \mu$), наблюдается значительная разность в интенсивности поглощения света. Так, например, между желатиной и легумином максимальная разность поглощения света растворами медных «биуретовых» комплексов при длине волны 570 μ достигает величины 0,2007, т. е. почти в десять раз больше, чем для белков типа протокислот. Характер кривых для протокислот и для так называемых классических белков различен.

При дифференцированной спектрофотометрии растворов медных «биуретовых» комплексов белков типа протокислот установлены количества меди, необходимые для связывания всей навески белка в «биуретовый» комплекс, а также для участия в образовании красных и фиолетовых комплексов белковой макромолекулы. Результаты даются в табл. 6.

Таблица 6

Количество меди, связанной в «биуретовый» комплекс белков, выделенных в виде протокислот

Наименование белка	Количество белка, г	Количество меди, необходимое для образования				
		комплекс- са всей назван белка, мг	«красного» комплекса		«фиолетового» трипептидного комплекса	
			мг	%	мг	%
Казеиновая кислота . .	1,45	130,8	9,2	7,03	121,6	92,97
Белок из семян овса . .	1,20	137,5	9,55	6,95	127,95	93,05
Белок из семян гороха	1,10	131,0	8,9	6,79	122,10	93,21

Данные табл. 6 указывают на то, что количество пептидных цепей, содержащих больше трех аминокислотных остатков в белках типа протокислот, составляет от 6,79 до 7,03%. В белках, выделенных другими способами (см. табл. 4), эти величины колеблются от 4,25 (глицинин) до 7,3% (казеин Гаммерстена). Количество пептидных цепей (тримеров) в протокислотах составляет, так же как и в классических белках, основную массу всей макромолекулы белка. В белках-протокислотах количество меди, необходимое для образования фиолетового комплекса, составляет от 92,97 до 93,21% общего количества меди, идущей на связывание в «биуретовый» комплекс всей массы белка. В белках, полученных другими способами (казеин по Гаммерстену, легумин, глицинин, желатина), соответственные количества меди находятся в более широких границах, а именно: 92,70 — 95,75%. Приведенные цифры указывают, что белки протокислоты являются более однородными фракциями, чем белки, полученные иными методами.

Спектрофотометрические наблюдения над растворами металлоорганических «биуретовых» комплексов белков растительного и животного происхождения показывают, что максимумы поглощения их относятся к длине волны, равной 560 м μ . Если бы белковая макромолекула была построена в виде длинных полипептидных (полиамидных) цепей, как это предполагали в свое время Фишер и Абдергальден, то максимум поглощения

должен был находиться для длины волны, равной 505—520 мμ. В соответствии со схемами построения микроструктуры белка 1 и 2, приведенными выше, можно предположить строение мед-

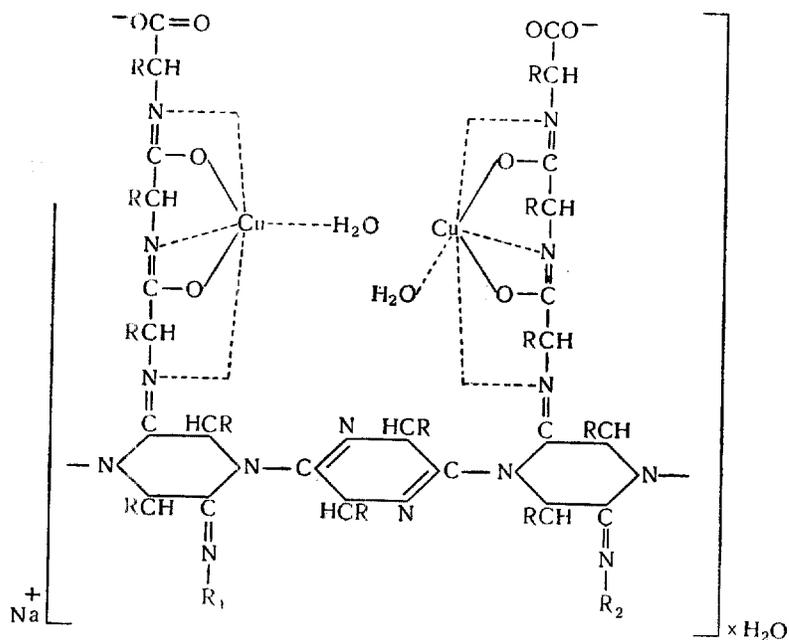


Рис. 6. Строение медного «биуретового» комплекса белка по структуре 1.

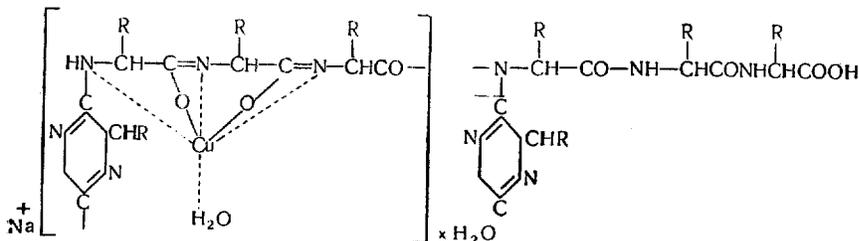


Рис. 7. Строение медного «биуретового» комплекса белка по структуре 2.

ных «биуретовых» комплексов для белковых микроструктурных фрагментов соответственно рис. 6 и 7.

Благодаря разработанному нами методу дифференцированной спектрофотометрии стало возможным количественно опре-

делить ход первичной деструкции белка. В качестве наиболее удобной характеристики этого может служить количество меди, необходимой для образования «красного» комплекса при максимуме поглощения $\lambda = 505$ м μ . Объектами изучения были препараты белка, полученные по методу С. С. Перова [10] из семян овса и казеина.

Данные, характеризующие кинетику процесса в начальной стадии гидролиза, приводятся в табл. 7 и на рис. 8.

Таблица 7

Количество меди, необходимое для образования «красного» металлоорганического комплекса с максимумом поглощения при длине волны 505 м μ (в миллиграммах на 1 г белка)

Время гидролиза, часы	Белок	Способ деструкции		Время гидролиза, часы	Белок	Способ деструкции	
		каталитический (пепсин)	кислотный (открытый гидролиз)			каталитический (пепсин)	кислотный (открытый гидролиз)
1	Растительный	7,8	4,3	4	Растительный	11,0	18,6
	Животный	7,5	5,5		Животный	12,5	20,2
2	Растительный	8,2	5,4	5	Растительный	14,2	23,8
	Животный	7,7	6,8		Животный	16,5	29,8
3	Растительный	9,0	11,2	6	Растительный	16,5	35,0
	Животный	9,8	14,0		Животный	18,8	39,2

Из табл. 7 и рис. 8 можно сделать заключение, что первичный гидролиз белка в начальной стадии сопровождается образованием соединений (пептидов), которые могут давать с медью «красные» комплексы. Этот факт можно объяснить, если принять во внимание, что в структуре макромолекулы белка имеются фрагменты, обладающие типом, приведенным на схеме 2 (структура 2). В этом случае при каталитическом воздействии пепсина или соляной кислоты слабой концентрации (0,1%) происходит разрыв по месту амидионной связи и одновременно идет освобождение 2,5-диоксопиперазина. В результате этого

процесса, как показали наши исследования, не происходит нарастания аминного азота. При разрыве амидинной связи в длинной пептидной цепи освобождается каждый четвертый атом азота.

Увеличение количества меди, необходимой для связывания в «красный» комплекс, при первичной деструкции идет до определенного момента, после чего оно прекращается. В случае биокаталитического гидролиза (пепсин, pH = 1,7) увеличение

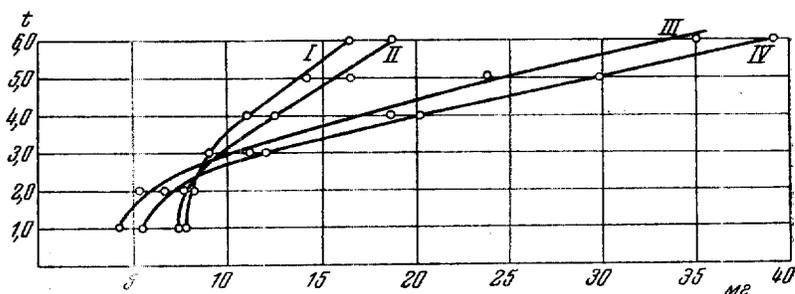


Рис. 8. Увеличение количества красных «биуретовых» комплексов белка в ходе деструкции.

I — каталитическое воздействие — растительный белок; *II* — каталитическое воздействие — животный белок; *III* — кислотный гидролиз — растительный белок; *IV* — кислотный гидролиз — животный белок

количества меди, необходимой для связывания в «красный» комплекс, практически прекращается после 8 час., в условиях открытого гидролиза (0,1% HCl) этот процесс идет дальше — до 45—50 час. Здесь необходимо указать, что в последнем случае наблюдается и нарастание аминного азота, а это указывает или на разрыв по месту амидинной связи между пептидами и пиперазинами согласно «структуре 1», или на разрыв самой пептидной цепи. Не исключена возможность размыкания циклов «структуры 1».

Как видно из табл. 8 и рис. 9, в течение 4 час. при биокаталитическом расщеплении и 2 час. при открытом кислотном гидролизе не происходит увеличения аминного азота.

Этот индукционный период, когда не происходит нарастания аминного азота, может указывать на отсутствие вообще какой-либо деструкции. Но наши исследования показали, что за этот период деструкция белка все же происходит. Подтверж-

Таблица 8

Изменение аминокислотного азота в начальной стадии первичной деструкции
(% к белку)

Время гидролиза, часы	Способ гидролиза		Время гидролиза, часы	Способ гидролиза	
	каталитический (пепсин)	кислотный (при атм. давлении)		каталитический (пепсин)	кислотный (при атм. давлении)
0,5	0,45	0,47	4,0	0,46	0,72
1,0	0,45	0,46	5,0	0,52	0,94
2,0	0,44	0,47	6,0	0,63	1,12
3,0	0,45	0,55	7,0	0,76	1,38

дением этого процесса является, с одной стороны, факт появления пептидов, дающих с медью «красный» комплекс, как это было показано выше, и с другой, — факт образования продуктов деструкции, имеющих меньший молекулярный вес.

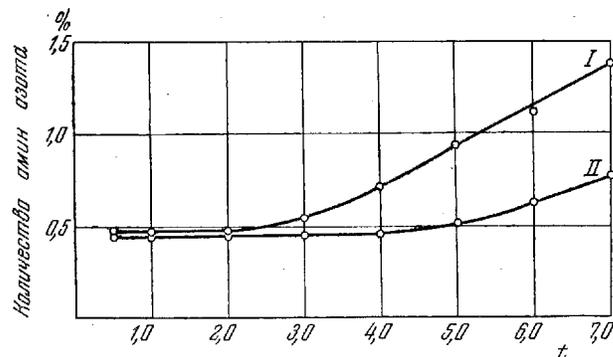


Рис. 9. Изменение в содержании аминокислотного азота в начальный период первичной деструкции белка.

I — открытый гидролиз казеиновой кислоты (0,1% HCl); II — биокатализ казеиновой кислоты

ВЫВОДЫ

1. С помощью разработанного метода дифференцированной спектрофотометрии установлена закономерность образования медных «биуретовых» комплексов пептидов и их устойчивость в зависимости от длины цепи.

2. Получены кривые спектров поглощения растворов медных «биуретовых» комплексов двух гексапептидов, одного амида и ряда белков растительного и животного происхождения. Установлено, что белки протокислоты являются более однородными фракциями, чем белковые препараты, полученные другими способами.

3. Высказано предположение о возможном строении медного «биуретового» комплекса микроструктурного фрагмента белка.

4. Исследование медных «биуретовых» комплексов белка и процесса первичной его деструкции является подтверждением циклическо-пептидного строения белковой макромолекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Энгельс. Анти-Дюринг. Госполитиздат, 1951, стр. 77.
2. А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии, стр. 425, Изд-во АН СССР, 1951.
3. П. Д. Зелинский. Естественный и искусственный катализ белковых тел, Моск. об-во испыт. природы, 1914; П. Д. Зелинский, Б. Садилов. *Bioch. Z.*, **136**, 241, 1923; **147**, 30, 1924; П. Зелинский, Н. Гаврилов. *Вестник Моск. гос. ун-та*, **7**, 57, 1947.
4. А. И. Данилевский. *ЖРФХО*, **12**, 106, 1880; **13**, 21, 1881; *Физиол. сб.*, **1**, 289, 1888.
5. E. Fischer. *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*. Berlin, 1906.
6. В. С. Балабуха, Н. И. Гаврилов. *Вестник Моск. гос. ун-та*, **1**, 105, 1948; Н. Гаврилов, А. Коперина, *ЖОХ*, **17**, 365, 1947; К. Т. Порошин. *Изв. АН СССР, ОХН*, **5**, 977, **6**, 1105, 1952; М. И. Плехан. *ЖОХ*, **21**, 312, 316, 574, 579, 1951; *ЖПХ*, **13**, 620, 1940.
7. Л. А. Чугаев. *Вег.*, **37**, 1479, 1904; **38**, 1899, 105; **39**, 3190, 1906; **40**, 1973, 1907; Н. И. Гаврилов, М. И. Плехан, Н. А. Поддубная. *Изв. АН СССР, ОХН*, **127**, 1941; M. Rising. *J. Biol. Chem.*, **80**, 709, 1928; **89**, 1, 1930; **99**, 755, 1933; *J. Am. chem. Soc.* **56**, 1178, 1934; J. Nyilasi, Z. Kovats, *Acta ch. Sci. Hungariae*, **2**, 147, 452, 1951.
8. К. Т. Порошин. *Сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений*. Изд-во АН СССР, 1949.
9. Н. И. Гаврилов, М. И. Плехан. *ЖОХ*, **18**, 1843, 1948; П. Jессегер, *Bioch. Z.*, **285**, 36; **287**, 71, 1936; Н. И. Гаврилов, А. А. Парадишвили, А. Н. Говоров, *Биохимия*, **4**, 35, 1939.
10. С. С. Иеров. *Биохимия белковых веществ*. Изд. Советская наука, 1951.

Page Denied

Next 20 Page(s) In Document Denied

В. В. КОРЧАК

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

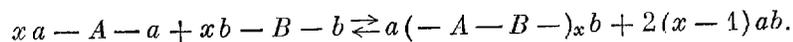
V. V. KORCHAK

LE MÉCANISME DE LA RÉACTION
DE POLYCONDENSATION

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Песмотря на большое различие химизма таких реакций, как полиэтерификация, полиамидирование, полисульфидирование, полиалкилирование, полиангидризация и другие, которые используются в процессе поликонденсации, можно отметить ряд общих черт, определяемых характером всего процесса, относящегося к разряду полиреакций. Рассмотрение этих общих закономерностей и будет составлять содержание данного доклада.

Общая особенность всех этих процессов — обратимый и равновесный характер тех элементарных реакций, которые лежат в основе всего процесса поликонденсации. Общая, объединяющая их черта — то, что они представляют собой обменное превращение двух функциональных групп, находящихся в одних или разных молекулах. Эти превращения протекают с выделением низкомолекулярного продукта и образованием новых связей, приводящих к возникновению макромолекул по обычной схеме



Сразу же необходимо отметить коренное отличие этого процесса от реакций полимеризации, являющейся, как правило, процессом необратимым и протекающим по цепному механизму.

Нужно подчеркнуть, что отличие полимеризации и поликонденсации заключается в закономерностях обоих процессов и в химической природе исходных веществ, а не в природе об-

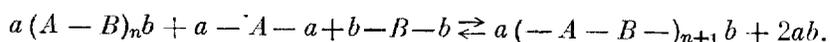
разующихся высокомолекулярных соединений, так как в настоящее время мы знаем немало случаев образования одного и того же вещества как путем реакции полимеризации, так и путем реакции поликонденсации.

Каждая вновь образующаяся молекула в процессе своего формирования в реакции поликонденсации проходит через три следующих этапа: 1) начало образования цепи макромолекулы, 2) процесс роста цепи макромолекулы, 3) остановка роста цепи макромолекулы. Каждый из этих этапов протекает по-иному и подчиняется иным закономерностям, чем в случае реакций полимеризации, что находит свое выражение также и в ином названии и будет ясно при более близком рассмотрении их дальше.

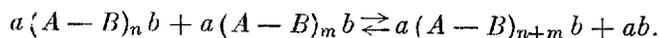
1. ПРОЦЕСС РОСТА ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

а. Общие закономерности

Рост цепи в реакции поликонденсации происходит в результате ступенчатой реакции, в которой каждый последующий реакционный акт приводит к образованию устойчивого, способного к самостоятельному существованию, соединения. В начале реакции основным ее направлением является взаимодействие молекул исходных веществ друг с другом и с молекулами образовавшегося полимера по схеме



Однако по мере израсходования молекул исходных веществ этот тип реакции становится все менее существенным, и на первый план все более выступает реакция образовавшихся ранее димеров, тримеров и других полимеров друг с другом по уравнению



Под конец реакции такое взаимодействие молекул полимера друг с другом становится основным способом роста макромолекулы.

К этому представлению мы пришли на основании исследования реакции поликонденсации гексаметиленгликоля с се-

бациновой кислотой [1]. На рис. 1 показано, что исходные мономеры сравнительно быстро вступают в реакцию друг с другом, образуя сначала низкомолекулярный продукт до тримера включительно и небольшое количество более высокомолекулярного полиэфира. Через три часа остается только около 2% исходных мономеров и примерно больше 10% низкомолекулярных мономеров; наряду с этим получается около 80%

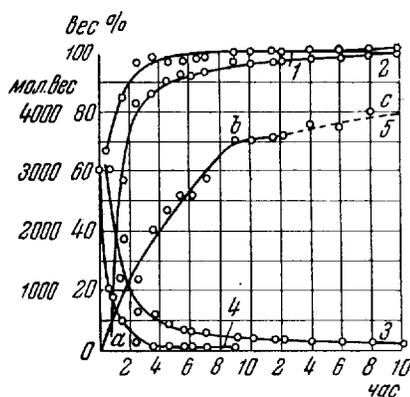


Рис. 1. Кинетика полиэстерификации.

Изменение в реакционной массе количества: 1 — общего количества полиэфира; 2 — высокомолекулярного полиэфира; 3 — низкомолекулярного полиэфира; 4 — свободной кислоты; 5 — изменение молекулярного веса (*ab* — в токе азота, *bc* — в вакууме)

высокомолекулярного полиэфира. При этом процесс роста молекул полиэфира непрерывно продолжается, несмотря на почти полное отсутствие исходных мономеров, и к концу 10-го часа молекулярный вес возрастает почти в три раза, что может происходить исключительно за счет реакции образовавшихся молекул полиэфира друг с другом.

В тот момент, когда исходный мономер полностью исчерпывается, дальнейший рост молекулярного веса полиэфира почти прекращается, повидимому, вследствие того, что исходные мономеры служат катализаторами для этого процесса. Исследование кинетики этой реакции показало, что она протекает как реакция второго порядка.

Таким образом, можно сделать вывод, что реакционная способность полимеров по мере увеличения длины цепи их молекулы изменяется не столь значительно, как это думали ранее, и сохраняется на уровне, вполне достаточном для того, чтобы реакция полимерных молекул определила рост цепи образующихся макромолекул.

Интересно отметить, что полученные нами данные исследования процесса совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями показали, что и в этом случае главным направлением процесса, приводящим к росту цепи макромолекулы, является взаимодействие полимерных молекул друг с другом [2].

Эти результаты заставляют пересмотреть высказывавшееся ранее рядом исследователей мнение о том, что реакционная способность полимерных молекул ничтожна. Полученные результаты подтверждают взгляды, высказывавшиеся некоторыми исследователями, в частности Флори [3], о значительной реакционной способности полимерных молекул.

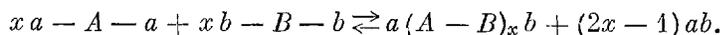
Рост цепей в процессе поликонденсации должен был бы происходить с различной скоростью для различных молекул. В соответствии с этим можно было ожидать, что реакционный продукт будет представлять смесь молекул самой разнообразной длины и различного молекулярного веса, т. е. будет весьма полидисперсен. Такое представление о механизме реакции поликонденсации было высказано Флори [3] в его теории, получившей широкое распространение. Однако эта теория не учитывала наличия деструктивных реакций в процессе поликонденсации, которые являются факторами, определяющими фракционный состав образующегося полимера. Наличие этих деструктивных реакций и их большая роль в процессе поликонденсации были установлены автором данного доклада на большом числе примеров реакции поликонденсации.

Эти деструктивные реакции происходят в результате взаимодействия растущих цепей друг с другом, а также с молекулами исходных веществ и другими веществами, которые либо образуются в процессе реакции, либо попадают в качестве примесей к исходным веществам.

Важной особенностью деструктивных реакций является то обстоятельство, что степень деструкции оказывается пропорциональной количеству деструктирующего агента, а также и то, что наиболее длинные молекулы в наибольшей степени подвержены деструкции и с понижением молекулярного веса склонность к деструкции понижается. Эта особенность процесса деструкции приводит в результате к тому, что получающийся полимер, если достигнуто состояние равновесия, имеет достаточно узкое распределение по молекулярным весам, т. е. сравнительно мало дисперсен.

б. Роль деструктивных процессов при поликонденсации

Процесс поликонденсации протекает обычно при повышенной температуре и часто в присутствии катализаторов, т. е. в таких условиях, когда как исходные вещества, так и продукты их превращения находятся в активном состоянии и весьма склонны к различным превращениям; из их числа до последнего времени весьма существенной считалась лишь реакция деструкции образующегося высокомолекулярного соединения под действием низкомолекулярного продукта реакции, наличие которого определяет обратимый характер всего процесса



Поэтому для получения наиболее высокомолекулярных продуктов старались проводить процесс в условиях, максимально способствующих удалению низкомолекулярных продуктов (вода, спирт и т. п.) из сферы реакции, посредством пропуска тока инертного газа, применения вакуума и т. п.

С этой целью Карозерсом [4] был сконструирован так называемый молекулярный куб.

Зависимость молекулярного веса продуктов поликонденсации от полноты удаления воды была рассмотрена Шульцем [5].

Однако в последнее время было найдено, что продукты, образующиеся в результате реакции поликонденсации, содержат в своей молекуле связи, достаточно чувствительные и способ-

ные разрываться также и под действием других веществ, среди которых особенно важны исходные продукты или вещества аналогичной им химической природы. Так, у полиамидов была установлена способность к деструктивной реакции ацидолиза под действием моно- или дикарбоновых кислот [6], а также к реакции аминолиза под влиянием аминов. Полиэфиры претерпевают реакцию ацидолиза под влиянием моно- или дикарбоновых кислот [7], а также реакцию алкоголиза под влиянием спиртов и гликолей [7, 8]. Они же оказались способными к деструктивной реакции эфиринолиза под действием сложных эфиров [9, 10].

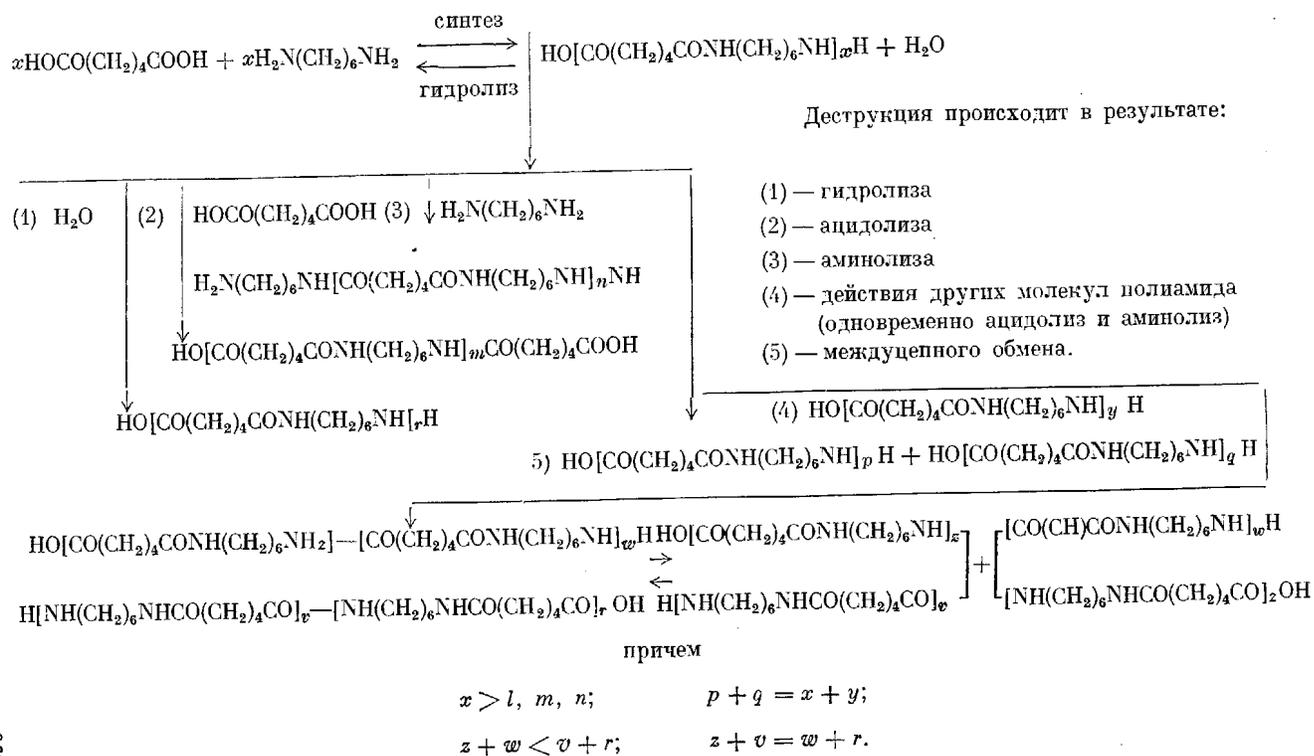
Фенолформальдегидные смолы оказались неустойчивыми к действию фенолов, и было найдено, что они сравнительно легко деструктируются в результате реакции фенолиза [11]. У мочевиноформальдегидных смол была обнаружена реакция формолиза под действием формальдегида [12]. Все эти реакции интересны не только сами по себе, но и потому, что они протекают в ходе самого процесса поликонденсации и влияют на весь ход процесса, а также и на свойства образующихся продуктов. Все эти реакции представляют собой обратимые и равновесные процессы.

Интересной и общей для них всех особенностью является то обстоятельство, что степень деструкции исходного полимера в этих случаях зависит от количества деструктирующего агента, как это видно на рис. 2, где показано изменение молекулярного веса полиамида в результате ацидолиза его адипиновой кислотой, применяемой в различных количествах [6].

Такая же картина наблюдается и в случаях других деструктивных процессов. Интересно отметить, что особенно резкое изменение молекулярного веса протекает под действием первой небольшой порции деструктирующего агента. Дальнейшие порции, взятые во много раз больших количествах, дают гораздо меньший эффект. Эти деструктивные реакции имеют большое значение в ходе самого процесса поликонденсации, который должен быть рассмотрен как весьма сложная система обменных, равновесных, синтетических и деструктивных реакций, что можно вкратце охарактеризовать как «поликонденсационное равновесие» [13]. В качестве иллюстрации ниже приведена схема поликонденсационного равновесия для слу-

ТАБЛИЦА

Схема поликонденсационного равновесия в реакции полиамидирования



чая реакции гексаметилендиамина с адипиновой кислотой (см. стр. 270).

Наличие этих обменных реакций приводит к тому, что происходит весьма интенсивный обмен цепей между растущими молекулами, в результате которого звенья из одной молекулы

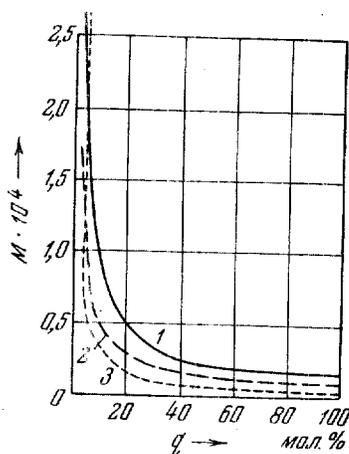


Рис. 2. Ацидолиз полиамида адипиновой кислотой.

Молекулярный вес: 1 — найденный по конечным группам; 2 — найденный по вязкости; 3 — вычисленный по формуле:

$$M = \frac{22600}{q} + 146$$

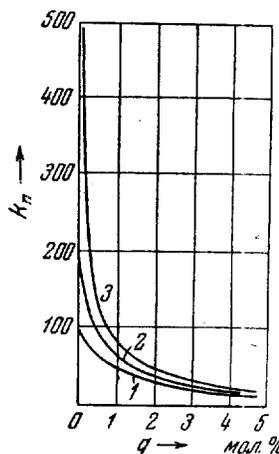
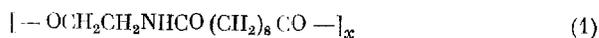


Рис. 3. Изменение коэффициентов полимеризации трех различных полимеров при химической деструкции:

1 — коэффициент полимеризации $X_1 = 100$; 2 — коэффициент полимеризации $X_2 = 200$; 3 — коэффициент полимеризации $X_3 = 500$

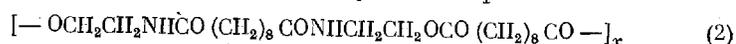
легко переходят в другую, распределяясь в соответствии с термодинамической вероятностью.

На изученном нами примере поликонденсации моноэтанол-амина с себациновой кислотой можно было ожидать образование полнамидоэфира следующего строения [14]:



Далее нами была проведена поликонденсация ди(3-гидроксиэтил)себацинамида с себациновой кислотой. Продукт,

полученный во втором случае при отсутствии обменной реакции, должен был бы иметь следующее строение:



Исследование обоих полученных нами различными путями продуктов поликонденсации электрографическим методом показало, что в обоих случаях образуется один и тот же продукт с периодом идентичности, равным 17\AA , что соответствует формуле (1). Следовательно, в процессе реакции имело место превращение полимера (2) в полимер (1). Это могло произойти лишь в результате обменной реакции, в которой отдельные звенья молекулы вели себя, как совершенно свободные, и вступали в соединение друг с другом в том порядке, какой соответствует статистической вероятности распределения звеньев в данных условиях.

Важная особенность всех деструктивных процессов — то, что наибольшей склонностью к деструкции отличаются наиболее длинные макромолекулы. Надо отметить, что все исследованные случаи деструкции подчиняются этому правилу, причем способ разрушения молекул не играет никакой роли, ибо большая склонность к разрыву у более длинных молекул наблюдается как при химической, так и при термодинамической и даже механической деструкции. Следовательно, эта закономерность, установленная нами, является общей для всех видов деструкций [15]. Причина этого заключается в том, что чем больше звеньев в молекуле, тем больше возможностей для реакций этих звеньев, приводящих к разрушению молекулы.

На рис. 3 показано, как должен изменяться коэффициент полимеризации трех различных полимеров ($K_n = 100, 200$ и 500) при химической деструкции [16].

Мы видим, что полимер с наибольшим молекулярным весом в результате химической деструкции понижает свой молекулярный вес во много раз больше, чем более низкомолекулярный полимер под действием того же количества деструктирующего агента.

Если просмотреть, как будет изменяться отношение коэффициентов полимеризации полимеров на разных этапах, если они будут одновременно подвергаться деструкции под действием

одного и того же количества деструктирующего агента, то окажется, как это можно видеть на рис. 4, что это отношение постоянно приближается к единице, и, таким образом, даже если исходная смесь, подвергающаяся химической деструкции, весьма полидисперсна, то в результате деструкции степень полидисперсности будет значительно уменьшаться [16].

На рис. 5 показано, как будут изменяться молекулярные веса смеси двух полимеров под влиянием химической деструкции, а также, — как будет изменяться весовой и числовой молекулярный вес смеси этих полимеров [16].

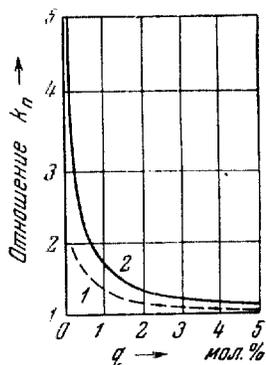


Рис. 4. Изменение соотношений коэффициентов полимеризации различных полимеров в процессе химической деструкции.

Кривая 1 — X_2/X_1 ; кривая 2 — X_3/X_1

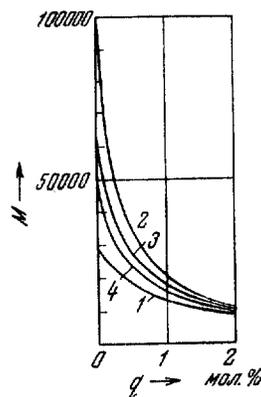


Рис. 5. Изменение молекулярного веса смеси полимеров в процессе химической деструкции.

Молекулярный вес: 1 — первой фракции; 2 — второй фракции; 3 — весовой молекулярный вес смеси двух фракций; 4 — числовой молекулярный вес смеси двух фракций

Из рисунка ясно видно, что влияние деструкции на степень полидисперсности этой смеси будет уменьшаться.

На рис. 6 показано, как изменяется коэффициент полидисперсности, представляющий отношение весового молекулярного веса M_w к числовому молекулярному весу M_n во время химической деструкции [16].

Из рисунка видно, что коэффициент полидисперсности стремится к единице. Следовательно, в результате деструкции полидисперсность уменьшается [16].

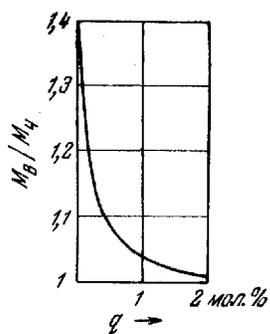


Рис. 6. Изменение коэффициента полидисперсности в процессе химической деструкции

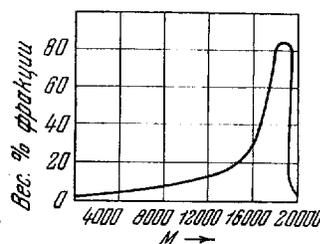


Рис. 7. Дифференциальная кривая распределения полиамида по молекулярным весам

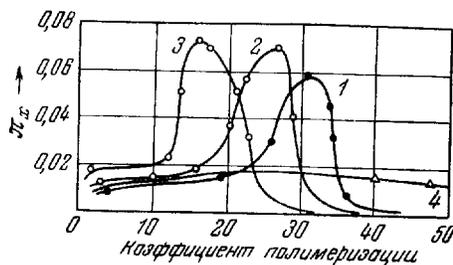


Рис. 8. Дифференциальные кривые распределения полиэфиров по молекулярным весам.

1 — полиэфир $\overline{sr} = 0,965$; 2 — полиэфир $\overline{sr} = 0,962$; 3 — полиэфир $\overline{sr} = 0,930$; 4 — кривая полиэфира по Флори $\overline{sr} = 0,962$; r — степень завершенности реакции

Исследование полиамидов и полиэфиров показало, что они представляют вещества, сравнительно однородные, как видно из рис. 7 и 8, где показаны дифференциальные кривые распределения полиамида [6] и полиэфира [17] по молекулярным весам.

В противоположность этим результатам, согласно теории Флори [3], следует ожидать, что с углублением процесса реакции степень полидисперсности должна увеличиваться, и, следовательно, продукты поликонденсации должны были бы представлять вещества, весьма полидисперсные. На рис. 8 кривая 4 представляет дифференциальную кривую распределения по молекулярным весам для полиэфира, вычисленного на основании теории Флори, согласно которой функция распределения

$$\pi_x = xp^{x-1}(1-p)^2.$$

Таким образом, исследование полиэфиров и полиамидов показало, что теория Флори недостаточна, так как она не учитывает наличие деструктивных процессов в реакции поликонденсации, которые являются основным фактором, определяющим фракционный состав полимера при достижении равновесия.

2. ОСТАНОВКА РОСТА ЦЕПИ

Остановка роста цепи в реакции поликонденсации происходит под влиянием причин как физического, так и химического характера. Причины чисто физического характера — понижение концентрации реагирующих групп и увеличение вязкости среды. Эти факторы должны уменьшать скорость взаимодействия реагирующих групп и затруднять удаление воды или других низкомолекулярных продуктов реакции. К причинам чисто химического характера следует отнести, с одной стороны, достижение равновесия с выделяющимся низкомолекулярным продуктом и, с другой стороны, — потерю концевыми функциональными группами растущих макромолекул способности к дальнейшей реакции, что может происходить либо вследствие неэквивалентного соотношения исходных веществ, либо химического изменения концевых групп, делающего их неспособными к дальнейшей реакции, или же, наконец, вследствие исчерпания исходных мономеров или специально добавленных катализаторов [18].

Мы рассмотрим полученные нами данные, позволяющие установить роль и значение химических факторов, приводящих к остановке роста цепи.

а. Соотношение исходных веществ

Соотношение исходных веществ, или, в более общем случае, соотношение исходных функциональных групп представляет собой весьма важный фактор, определяющий предельную величину молекул, могущих образоваться в данных условиях. Значение этого фактора было показано Ваншейдтом на примере реакции фенола или крезола с формальдегидом и ацетальдегидом. Он нашел, что продукты с наибольшим молекулярным весом получают лишь при эквимолекулярном соотношении исходных веществ [19].

Систематическое исследование влияния соотношения исходных веществ было проведено нами на примере реакции поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами [20], гликолей с дикарбоновыми кислотами [7], диальдегидов с дициандами [21] и ароматических углеводородов с дигалоидопроизводными [22]. Для большей ясности понимания значения соотношения исходных веществ полезно воспользоваться понятием о коэффициенте эквивалентности Θ , понимая под этим молярное отношение исходных веществ, или, в более общем случае, функциональных групп [22]. Тогда коэффициент эквивалентности будет выражаться

$$\Theta = \frac{x}{x+1}.$$

На рис. 9 показано, как изменяется коэффициент полимеризации образующегося полимера в зависимости от коэффициента эквивалентности [22].

Нетрудно увидеть из этого рисунка, что наиболее высокомолекулярные продукты получают лишь при значениях коэффициента эквивалентности, близких к единице. Коэффициент полимеризации полимера, образующегося при наличии избытка (q , мол. %) одного из исходных веществ, легко подсчитать по уравнению [23]

$$K_n = \frac{100}{q}.$$

При помощи этой формулы была рассчитана зависимость молекулярных весов от избытка того или другого исходного компонента, взятого в реакцию, что видно из рис. 10.

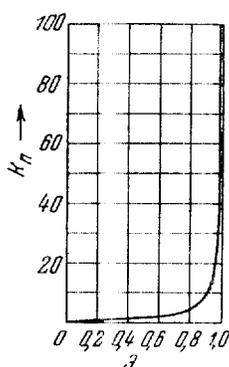


Рис. 9. Зависимость коэффициента полимеризации ($K_{п}$) от коэффициента эквивалентности z

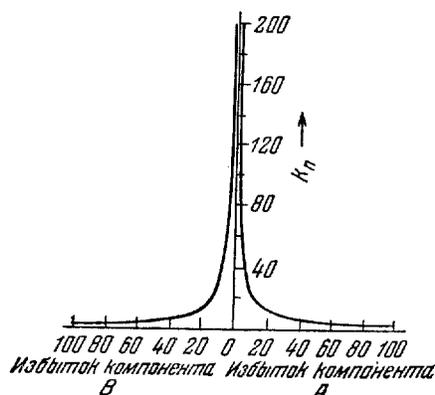


Рис. 10. Вычисленная предельная величина коэффициента полимеризации для полимеров, образующихся путем поликонденсации, в зависимости от избытка исходных веществ, в мол. %

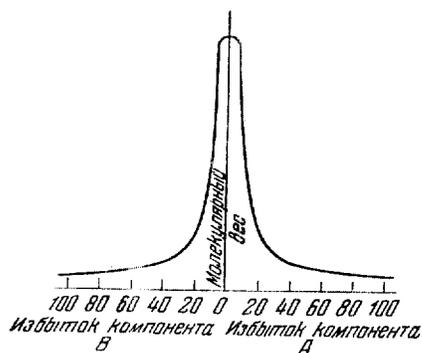


Рис. 11. Схема практически наблюдаемой зависимости молекулярного веса от избытка исходных веществ, мол. %

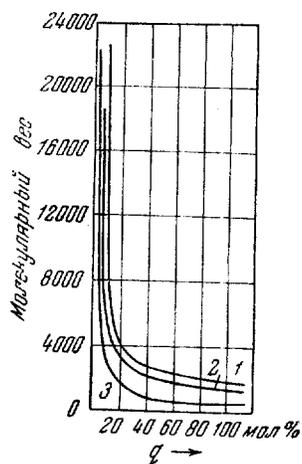


Рис. 12. Молекулярный вес полиамидов в зависимости от избытка адипиновой кислоты.

1 — по конечным группам;
2 — по вязкости; 3 — вычисленный по формуле:

$$M = \frac{22600}{q} + 146$$

Здесь ясно видно, что только при строго эквивалентном соотношении исходных веществ можно получить высокомолекулярный продукт. Наличие избытка того или другого из исходных веществ приводит к резкому снижению молекулярного веса образующегося полимера.

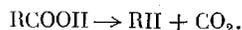
На рис. 11 показано, как изменяется на практике молекулярный вес образующихся полимеров в зависимости от избытка исходных компонентов [23].

В исследованном нами [20] случае поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой молекулярный вес существенно изменялся при наличии избытка адипиновой кислоты, как это видно из рис. 12.

Совершенно ясно, что высокомолекулярный полиамид может быть получен только лишь при наличии эквимолекулярного соотношения исходных веществ. Однако и в этом случае имеется причина, приводящая к остановке роста молекул полимера на определенном этапе, что может зависеть от уноса одного из компонентов, если имеется значительное различие в летучести исходных веществ. Это должно привести к тому, что менее летучий компонент окажется в избытке, что приведет к соответствующему понижению молекулярного веса образующегося полимера. Такой же результат должно дать химическое изменение функциональных групп одного из исходных веществ, что будет нами рассмотрено ниже.

б. Химическое изменение функциональных концевых групп

Химическое изменение функциональных концевых групп наблюдается в процессах поликонденсации довольно часто. Так, нами было обнаружено, что при поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой происходит разрушение карбоксильных групп и выделение двуокиси углерода в результате следующей реакции [24]:



Нами было проведено подробное исследование термического распада дикарбоновых кислот, в результате которого было

показано, что термическая устойчивость дикарбоновых кислот сильно зависит от их строения и возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле кислоты, как это видно из рис. 13, где показано изменение температуры декарбоксилирования дикарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле кислоты [25].

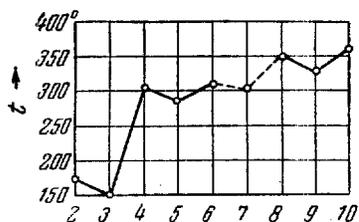
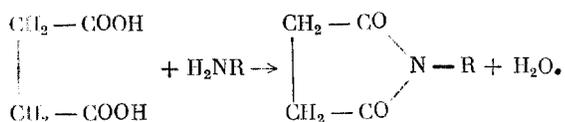


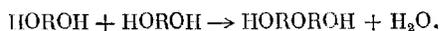
Рис. 13. Температура декарбоксилирования дикарбоновых кислот (по оси ординат) в зависимости от числа атомов углерода в молекуле кислоты (по оси абсцисс)

При этом интересно отметить, что все кислоты с нечетным числом атомов углерода разрушаются при температурах, гораздо более низких, чем обе соседние кислоты с четным числом атомов углерода в молекуле. Реакция декарбоксилирования протекает по первому порядку и имеет энергию активации, равную 57 000 кал/моль.

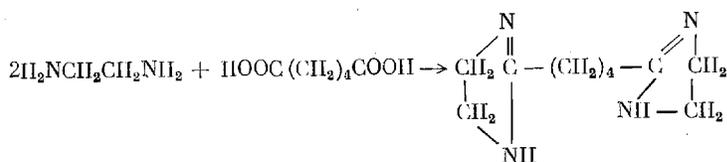
Возможны и другие побочные превращения, в результате которых концевые группы теряют свою активность. Так, в случае фталевой и янтарной кислот может легко происходить образование циклических ангидридов и амидов



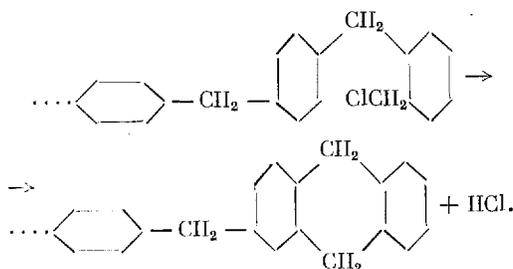
К таким же результатам может привести реакция образования простых эфиров гликоля, обнаруженная Максоровым [26]



Такого же типа процесс циклизации, препятствующий росту цепи, наблюдается в случае конденсации этилендиамина с адипиновой кислотой [27], изображенный ниже



При поликонденсации хлористого бензила остановка роста цепи может происходить вследствие образования концевых дигидроантраценовых групп [28]



в. Исчерпывание исходных мономеров

Одним из факторов, приводящих к остановке роста цепи, является исчерпывание исходных мономеров или специально добавленных катализаторов в ходе реакции полиэтерификации. Влияние этого фактора было установлено нами на примере поликонденсации гексаметиленгликоля с себациновой кислотой [1].

Изучение этой реакции показало, что рост цепи полиэфира прекращался на определенном этапе, который, как видно из рис. 1, наступает в тот момент, когда происходит исчерпывание исходных мономеров. Но стоит лишь прибавить небольшое количество гликоля или кислоты к реакционной массе, как снова начинается рост цепи, как это показано на рис. 14. При этом оказалось, что каталитический эффект наблюдается при добавке лишь небольшого количества мономеров (1—2%).

Прибавление мономеров в большем количестве приводит к понижению молекулярного веса вследствие того, что при этом

начинает играть большую роль процесс деструкции полимера под влиянием добавленных мономеров.

Что влияние мономеров в этом случае носит чисто каталитический характер, можно видеть из того, что прибавление 0,5%

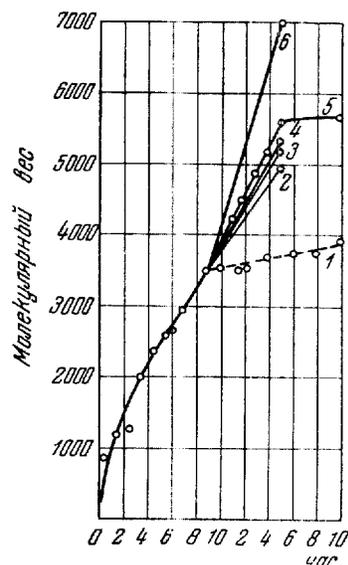


Рис. 14. Влияние различных добавок на рост цепи (изменение молекулярного веса) полиэфирной.

1 — при нагревании полиэфиров без добавок; 2 — с добавкой к полиэфиру 1,5% гександиола; 3 — с добавкой 5% исходных мономеров; 4 — с добавкой 1,5% себаценовой кислоты; 5 — 1,5% исходных мономеров; 6 — 0,5% камфаросульфокислоты

камфаросульфокислоты приводит к таким же результатам в смысле роста цепи. Но и в этом случае, спустя некоторое время, здесь происходит остановка роста цепи, которая вызывается улетучиванием или химическим связыванием мономера или специально добавленного катализатора. Очевидно, что влияние этого фактора может иметь существенное значение лишь при таких реакциях, которые, подобно реакции переэтерификации, по своей природе нуждаются в содействии катализаторов или в которых эти каталитические функции могут выполнять исходные мономеры.

Подводя некоторый итог изложенному, мы должны отметить, что приведенные здесь исследования позволяют понять основные закономерности, управляющие ростом макромолекулы в процессе поликонденсации и определяющие как фракционный состав образующегося полимера, так и предельную величину образующихся молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Докл. АН СССР, 77, 277, 1951.
2. В. В. Коршак, И. А. Грибова. Докл. АН СССР, 82, 397, 1952.

3. P. J. Flory. Chem. Revs., **39**, 137, 1946.
4. W. H. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., **54**, 1557, 1932.
5. G. V. Schultz. Z. phys. Chem., A **182**, 127, 1938.
6. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХИ, **609**, 1945.
7. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХИ, **379**, 1948.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХИ, **756**, 1951.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХИ, **334**, 1951.
10. Д. П. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХИ, **140**, 1953.
11. Г. С. Петров, Б. П. Рutowский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. М.—Л., Госхимиздат, 1946, стр. 19.
12. Г. С. Петров. Карбамидные смолы. М., Изд. МХТИ им. Менделеева, 1940.
13. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Журн. общ. химии, **14**, 947, 1944.
14. В. В. Коршак, Г. П. Челнокова, Г. И. Дистлер. Докл. АН СССР, **82**, 103, 1952.
15. В. В. Коршак. В сб. «Высокомолекулярные соединения». М.—Л., Госхимиздат, № 10, 1, 1950.
16. В. В. Коршак. Докл. АН СССР, **64**, 525, 1949.
17. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. П. Челнокова. Докл. АН СССР, **57**, 357, 1947.
18. В. В. Коршак. Усп. химии, **21**, 151, 1952.
19. А. А. Вайншейдт, А. Г. Итенберг, В. С. Шифрина. Журн. общ. химии, **12**, 500, 1942.
20. В. В. Коршак, В. В. Голубев. Изв. АН СССР, ОХИ, **885**, 1946.
21. В. В. Коршак, Е. А. Пожилыцова. Изв. АН СССР, ОХИ, **412**, 1950.
22. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. Докл. АН СССР, **56**, 169, 1947.
23. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Докл. АН СССР, **48**, 36, 1945.
24. В. А. Замятина, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХИ, **480**, 1945.
25. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Докл. АН СССР, **76**, 539, 1951.

26. Б. В. Максоров. Проблемы изоляции в электротехнике. (Труды конференции по электроизоляционным материалам). М.—Л., 128, 1930.
27. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Журн. общ. химии, 14, 974, 1944.
28. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн. Журн. общ. химии, 19, 683, 1949.

Page Denied

Next 18 Page(s) In Document Denied

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА

ХИМИЯ
ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

E. D. KAVERZNIÉVA

LES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES
DE LA CELLULOSE SOUS L'ACTION
DES OXYDANTS

ХИМИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Советский Союз обладает обширными ресурсами целлюлозного сырья: значительная площадь страны покрыта лесными массивами, на юге страны необъятные равнины заняты посевами злаков и хлопка. Поэтому всестороннему научному изучению целлюлозы уделяется в Советском Союзе значительное внимание. Наряду с выяснением физического состояния и физико-химических свойств целлюлозы одной из основных проблем этого исследования является изучение химических изменений ее под влиянием различных химических и физических воздействий и выяснение влияния этих изменений на свойства целлюлозного волокна.

Особое место по значимости вызываемых изменений следует отнести окислительным превращениям целлюлозы, которые сопровождают большинство технологических процессов при переработке целлюлозного сырья. Хорошо известно большое влияние на свойства высокомолекулярных веществ (каучук, синтетические пластмассы) ничтожных следов окислителя и в первую очередь кислорода воздуха. Целлюлоза как природное высокомолекулярное вещество не составляет исключения из этой закономерности. В настоящем докладе будут освещены окислительные химические превращения целлюлозы и влияние этих превращений на ее свойства по работам советских химиков за последние годы.

Наибольшее значение в качестве окислителей имеют в технологии целлюлозных материалов хлор и гипохлорит, с одной

стороны, и кислород воздуха в щелочной среде и перекиси, с другой. Под влиянием этих не специфических окислителей и реакции среды в целлюлозном волокне происходит ряд химических превращений, приводящих в конечном счете к волокну с измененными свойствами. В то время как действие специфических окислителей, вроде HJO_4 , ClO_2 и NO_2 , довольно хорошо изучено, химические процессы при окислении гипохлоритом и перекисью водорода еще недостаточно выяснены.

Строение глюкозного остатка в цепи макромолекулы целлюлозы допускает одновременное течение ряда окислительных реакций с образованием альдегидных, кетонных и карбоксильных групп:

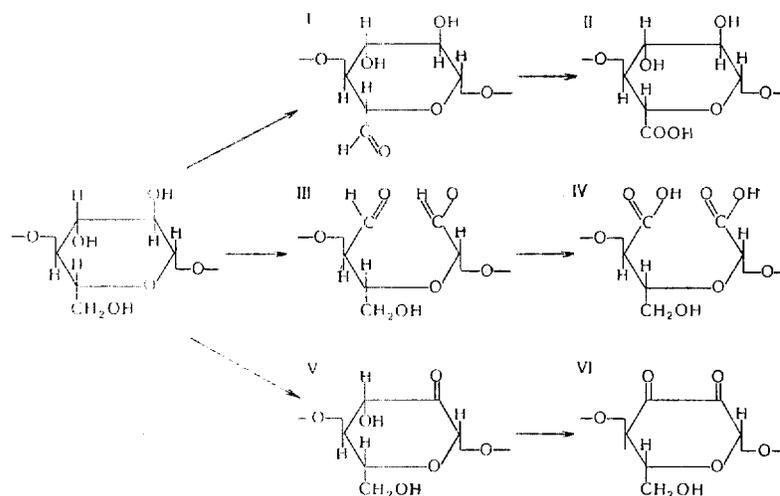


Рис. 1.

Наличие альдегидных и карбоксильных групп в оксиглюкозах различного типа окисления в настоящее время твердо доказано. Образованию кетонных групп при окислении целлюлозы до сих пор уделялось незаслуженно мало внимания. Между тем эта реакция столь же вероятна, как и образование CHO - и $COOH$ -групп, и должна приводить к моно- и дикето-производным типа V и VI.

Мысль о присутствии кетонных групп в оксиглюкозах уже высказывалась неоднократно (А. М. Настюков, Штаудин-

гер [1]). В качестве гипотетического промежуточного соединения кетопроизводные входят в схему окислительного распада Шульца [2]. Некоторые косвенные доказательства в пользу наличия кетогрупп в оксицеллюлозах мы находим у Гейгер и Кюшлера [3] и Невеля [4]. На вероятное присутствие кетогрупп в продуктах окисления целлюлозы указывает и резко положительная диазореакция, отличная по своему характеру от диазореакции альдегидов, отмеченная при исследовании окисления целлюлозы в медпоаммиачной среде В. И. Ивановым и Е. Д. Каверзневой [5].

Косвенным способом установления присутствия кетонных групп в оксицеллюлозах является определение разницы между содержанием общих карбонильных групп по гидроксилламинному методу и альдегидных — по иодометрическому или какому-нибудь другому методу. Такой подход к разрешению этой проблемы был намечен в работе Мизук и Пэрвис [6]; этим же приемом широко пользовалась Е. Д. Каверзнева [7]. Однако прямых доказательств образования кетонных групп в оксицеллюлозах до сих пор не было дано.

В настоящее время такое непосредственное доказательство получено Е. Д. Каверзневой [8] путем осуществления реакций, показанных в следующей схеме:

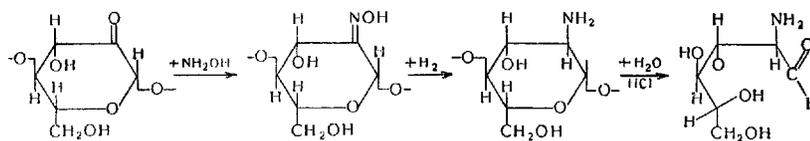


Рис. 2.

После конденсации оксицеллюлоз, окисленных гипохлоритом натрия, с гидроксилламинном, последующего восстановления продукта реакции металлическим кальцием в водной среде и гидролиза его соляной кислотой на холоду до мономеров в реакционном продукте были обнаружены по методу ван Слайка первичные аминные группы в количестве 25—30% от азота, присоединившегося при конденсации. Так как альдегидные группы были заранее удалены путем избирательного окисления их гипоиодитом натрия при $\text{pH} = 9,3$ до COOH , то оксими могли

возникнуть только за счет конденсации кетонных групп. Таким образом, образование первичных аминных групп при проведенных реакциях подтверждает наличие кетонных групп в оксицеллюлозах.

Кетонные группы могут находиться в глюкозных остатках целлюлозной макромолекулы у второго и третьего углерода (I и II); при этом образуются α -оксикетонные группировки. Безусловно вероятно также наличие некоторого количества α -дикетонных групп (III):

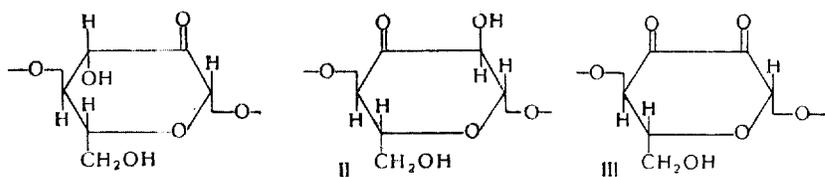


Рис. 3.

В случае нахождения кетонной группы у C₂ глюкозного остатка может по приведенной выше схеме образоваться глюкозамин. Качественная реакция на глюкозамин с ацетилацетоном [9] в продуктах гидролиза после восстановления была положительной.

Для дальнейшего подтверждения наличия α -оксикетонной группировки в оксицеллюлозах Е. Д. Каверзневой [10] была использована способность этой группы переходить в сильно щелочной или в кислой среде в эндиольную форму:



Рис. 4.

Последняя группа дает ряд характерных реакций, в частности, она восстанавливает мышьяковофосфоровольфрамовую кислоту (реактив Бенедикта) с образованием синей окраски.

Перед проведением этой реакции альдегидные группы в препаратах оксицеллюлоз были окислены гипоиодитом натрия, так как конечные оксиальдегидные группы также могут вы-

зывать восстановление реактива. Для перевода оксикетонной группы в эндиольную форму образец оксигеллюлозы (0,1 г) обрабатывают при нагревании до 60—80° в течение 1—2 мин. 1 мл 10% Na_2CO_3 и после охлаждения к нему добавляют 0,5 мл реактива и воды до определенного объема. При этом появляется синее окрашивание различной интенсивности. Многочисленными контрольными опытами на ряде альдегидов и кетонов было показано, что положительная реакция получается только при совместном присутствии в α -положении карбоксильной и гидроксильной групп и что неизмененные целлюлозы этой реакции практически не дают (табл. 1).

Таблица 1

Реакция на эндиольную группу в оксигеллюлозах

Препарат	COOH, %	Кетонная группа, %	Результат реакции
Хлопок очищенный	0,04	0,03*	Окраски нет
Сульфатная целлюлоза белая	0,04	—	Следы голубой окраски
Хлопок, окисленный гипохлоритом, рН=3	0,46	0,21	Темносиний раствор
То же, после окисления альдегидных групп	0,51	—	То же
Хлопок, окисленный гипохлоритом, рН=9	0,34	0,40	Голубой
То же	1,20	0,64	Синий
Сульфитная целлюлоза, окисленная NO_2	1,23	0,56	»
Хлопок, окисленный медноаммиачным реактивом	0,74	0,14	»
Хлопок, окисленный P_2O_5	0,34	0,14	Голубой
Хлопок, окисленный HJO_4 и ClO_2	—	нет	Окраски нет

* Содержание кетонных групп указано без поправки на лактонные группы.

Характерно, что переход в эндиольную форму оксикетонных групп в оксигеллюлозах происходит лишь при рН выше

10,5. Поэтому оксикетонные группы не мешают иодометрическому определению альдегидных групп, которое производится при $pH = 9,3$. Таким образом, присутствие в оксицеллюлозах кетонных и специально оксикетонных групп получило экспериментальное подтверждение.

Работами Е. Д. Каверзневой, В. И. Иванова и А. С. Саловой было, кроме того, показано [11, 12], что в оксицеллюлозах могут находиться группировки углекислых эфиров и лактонные связи. Было установлено, что оксицеллюлозы, окисленные гипохлоритом натрия в кислой или нейтральной средах, регулярно дают при определении урановых карбоксилатов более высокие значения, чем при определении общего содержания карбоксильных групп, что противоречит самому смыслу этих определений (табл. 2).

Таблица 2

Содержание общих и урановых СООН-групп в оксицеллюлозах, окисленных гипохлоритом натрия

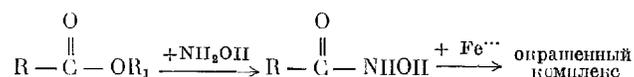
Условия окисления	СООН-групп на 100 глюкозных остатков		Разность
	по Са-ацетатному методу	по методу декарбоксилирования с 12% HCl	
Кислая среда	0,42	0,76	-0,34
То же	0,7	1,10	-0,53
» »	0,74	0,04	-0,38
Нейтральная среда	0,61	0,83	-0,22
То же	0,76	1,01	-0,25
Щелочная среда	1,44	0,83	+0,66
То же	1,47	0,71	+0,78

Оксицеллюлозы, окисленные перекисью водорода в нейтральной среде, также обнаруживают это несоответствие. При изучении оксицеллюлоз, окисленных двуокисью азота, Кеннон и его сотрудники [13] натолкнулись на такое же явление. Причины его остались тогда невыясненными, хотя эти авторы и высказывали ряд соображений по этому поводу. Согласно

исследованиям Е. Д. Каверзиной и других, это несоответствие в анализах вызывается двумя причинами: главной является частичный переход карбоксильных групп у шестого углеродного атома глюкозных остатков в лактонную замкнутую форму, второй причиной служит присутствие в некоторых оксицеллюлозах группировок углекислых эфиров.

Лактонные группы в оксицеллюлозах не могут реагировать с ацетатом кальция при определении общих карбоксильных групп, но они декарбоксилируются при кипячении с 12%-ной HCl; это приводит к кажущемуся преобладанию урсонных COOH-групп над общими. Карбонатные группы ведут себя так же, т. е. они не определяются по кальцийацетатному методу, но выделяют CO₂ при кипячении с HCl. Однако ввиду малого содержания последних в оксицеллюлозах эти группировки не могут оказывать существенного влияния на определения урсонных COOH-групп.

Присутствие сложноэфирной или лактонной связи в оксицеллюлозах можно продемонстрировать при помощи известной реакции на эту связь, состоящей в получении окрашенного комплекса гидроксамовых кислот с Fe⁺⁺⁺ по схеме:



При проведении этой реакции очищенная неизмененная целлюлоза не окрашивается, а оксицеллюлозы, полученные в кислой среде или выдержанные после щелочного окисления в разбавленной кислоте, дают отчетливую окраску от светлорозового до кирпично-розового цвета.

Для проведения этой реакции образцы оксицеллюлоз были обработаны 5%-ным водным раствором гидроксиламина — HCl, подщелоченным до pH=7,5—8, в течение 5 мин. при комнатной температуре. После промывки водой и 0,1%-ной HCl к препаратам в воде добавлено по несколько капель раствора хлорного железа, взболтано и через 1—3 мин. промыто водой. При слабокислой реакции раствора препараты оксицеллюлоз принимают розовую окраску; избыток кислоты разрушает комплекс. При недостатке ее получаются желто-бурые окраски за счет образования солей железа.

Таблица 3

Качественная реакция на сложноэфирную связь в оксидцеллюлозах

№ п/п	Препарат целлюлозы	COOH, %	Окраска при реакции
1	Очищенная целлюлоза	0,04	Окраски нет
2	Окисленная NaClO, pH = 4,6	0,16	Розоватая
3	То же, pH = 7	0,21	»
4	То же, pH = 11, после обеззолки в HCl	0,41	Розовая
5	Окисленная NaClO, pH=9,5, после обеззолки в HCl	1,20	Грязлорозовая
6	Окисленная H ₂ O ₂ , pH = 4,6	0,34	Розовая
7	Окисленная HJO ₄	—	Окраски нет
8	Окисленная NO ₂	~1	Темнорозовая
9	Окисленная O ₂ в медноаммиачном растворе	0,74	Розовая
10	Препарат № 4 после обработки 0,05 н. NaOH	—	Окраски нет

Характерно, что реакция не получается, если оксидцеллюлозу обработать разбавленным 0,05 н. NaOH при 20°. Если же, наоборот, выдержать окисленную в щелочной среде оксидцеллюлозу, не дающую реакцию на лактонную связь в разбавленной кислоте, то она начинает давать положительную гидроксиамовую реакцию.

Столь легкое образование и омыление сложноэфирных групп дает право предполагать, что эти группы образованы за счет внутримолекулярного замыкания COOH-группы шестого углеродного атома на OH-группу у C₃ с образованием γ -лактона.

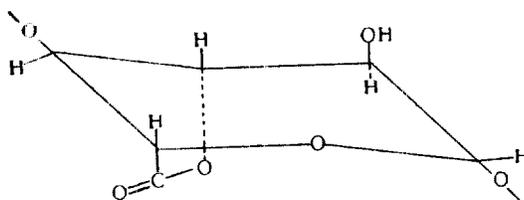


Рис. 5.

Как показали специально проведенные Е. Д. Каверзневой и А. С. Саловой [12] опыты, при определении карбонильных

групп с гидроксиламином по методу Мизук и Пэрвис [6] лактонные группы, несмотря на слабокислую среду ($\text{pH} = 5$), также вступают в конденсацию с гидроксиламином, и благодаря этому результаты определения карбонильных групп по этому методу получаются преувеличенными. Естественным следствием из этой реакции является присутствие значительных количеств аммиака в продуктах гидролиза оксимированной и восстановленной по описанной выше схеме оксидцеллюлозы. Количество его для разных препаратов и для разных способов восстановления колебалось от 20—40% от всего азота, вступившего в конденсацию.

Наиболее вероятными источниками его могут быть гидроксамовые кислоты, образовавшиеся при взаимодействии гидроксиламина с лактонными группами. Дальнейшее превращение их в процессе восстановления и гидролиза приводит к выделению аммиака по схеме:

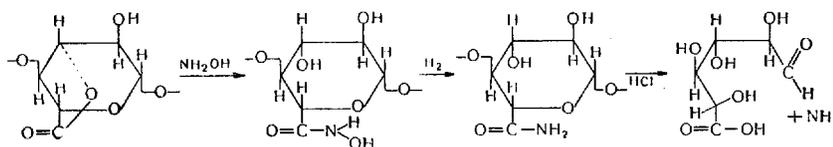


Рис. 6.

В щелочной среде лактонные связи распадаются чрезвычайно легко. Соответственно, они не могут образоваться при окислении в щелочных условиях. Вполне логично, что в оксидцеллюлозах щелочного гипохлоритного или перекисного окисления, где происходит интенсивный окислительный распад пирановых колец глюкозных остатков, никогда не наблюдается преобладания уроновых карбоксилатов над пуроновыми за счет процессов лактонизации.

Группировки углекислых эфиров встречаются в оксидцеллюлозах только при окислении в кислой или в нейтральной средах. Возможность их образования при окислении целлюлоз была в свое время высказана Штаудингером [14] в связи с гипотезой о строении так называемых порочных целлюлоз, но в дальнейшем отвергнута. Паними учеными получены

результаты, которые трудно истолковать иначе, как проявление свойств углекислых группировок в окисленных целлюлозах. Число этих группировок крайне мало, но может быть установлено вполне отчетливо благодаря очень чувствительному микроварианту определения CO_2 , разработанному А. С. Саловой [15].

При наличии в оксидцеллюлозах группировок углекислых эфиров можно ожидать отщепления CO_2 в очень мягких условиях омыления разбавленной щелочью на холоду. Другие какие-либо группировки, например дикетонная, в этих условиях еще не распадаются. Оказалось, что после 1 часа пребывания в 0,025 н. NaOH из оксидцеллюлоз, окисленных NaClO в слабокислой среде, отщепляются небольшие количества CO_2 . Исходная целлюлоза и целлюлоза, окисленная в щелочной среде, CO_2 практически не выделяют. Во всех анализах по определению углекислых группировок параллельно с опытом определялось в строго идентичных условиях выделение CO_2 в глухом опыте, и соответствующая поправка вносилась в результаты определений.

Таблица 4

Выделение CO_2 из оксидцеллюлоз после обработки их 0,025 н. NaOH на холоду

Препарат	CO_2 , %	CO_2 в эквивалентах на 100 глюкозных остатков
Очищенная хлопковая целлюлоза	0,012	0,025
	0,010	
	0,0	
Окисление NaClO в кислой среде	0,017	0,160
	0,039	
	0,048	
Окисление NaClO в нейтральной среде	0,009	0,060
	0,024	
Окисление NaClO в щелочной среде	0,010	0,018
	0,001	

Образование группировок углекислых эфиров при окислении целлюлоз, вероятно, происходит через первичную стадию кетонной группы по схеме:

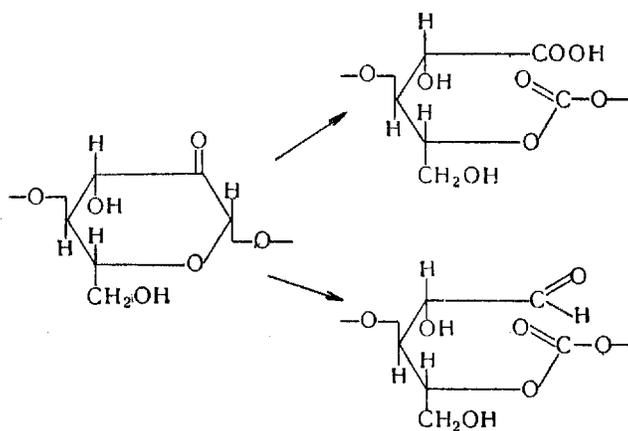


Рис. 7.

Несмотря на малое содержание, эти группы имеют большое значение для свойств целлюлозы, так как являются наиболее «слабыми» местами в цепи макромолекулы.

Образование описанных выше кетонных, оксикетонных и лактонных групп было показано на примере окисления целлюлоз гипохлоритом и перекисью водорода. Последний окислитель может служить характерным представителем перекисных окислителей, в том числе и кислорода воздуха. Было изучено не только количественное содержание отдельных функциональных групп по мере окисления, но и сделана попытка определить положение этих групп в глюкозном остатке окисленной целлюлозы.

Параллельное определение общих и урновых карбоксильных групп дало возможность учитывать интенсивность окислительных процессов, идущих по шестому углеродному атому, с одной стороны, и суммарно по первому углероду на конце цепей с разрывом пиранового цикла, с другой. Определение количества альдегидных групп, которые при окислении ClO_2 или NaJO превращаются в урновые карбоксилы, дало указание

на присутствие альдегидных групп у шестого углеродного атома.

В результате систематического исследования хода окислительных процессов при окислении целлюлозы гипохлоритом натрия при разных рН среды Е. Д. Каверзневой, В. И. Ивановым и А. С. Саловой [16] была составлена общая схема происходящих окислительных процессов. Скорость одновременно протекающих окислительных реакций зависит от рН среды и приводит к образованию различных по свойствам оксигеллюлоз.

В кислой среде (рН = 3—5) параллельно и одновременно протекают две основные реакции: 1) окисление первичной ОН-группы у C_6 до альдегидной и далее до карбоксильной группы; 2) образование α -оксикетона и дальнейшее окисление с разрывом пиранового кольца и образованием углекислого эфира. Последняя группировка очень нестойка.

Образующаяся при окислении в кислой среде оксигеллюлоза обладает восстанавливающими свойствами (альдегидные группы у C_1 и C_6 , α -оксикетонные группы), легко деполимеризуется в щелочной среде благодаря омылению остатков углекислых эфиров в цепи и энолизации альдегидных и кетонных групп.

При окислении в нейтральной среде характер процесса такой же, как в кислой. В щелочной среде окисление начинается с тех же двух реакций — образования альдегидных и кетонных групп, но дальнейшее его развитие происходит иначе. Стадия I протекает очень быстро, и альдегидные группы у C_6 не накапливаются, а переходят в уроновые карбоксилы (II). Во второй реакции образовавшийся монокетон (III) изомеризуется в эпидиол (V) и окисляется дальше с разрывом пиранового кольца и образованием двух неуроновых $COOH$ -групп.

В составе окисленной в щелочной среде целлюлозы нет углекислых эфиров и мало альдегидных групп. Первые, в случае их образования, омыляются щелочной средой, вторые быстро окисляются в карбоксилы. Зато высоко содержание неуроновых карбоксилатов за счет разрыва кетонных и дикетонных групп. Под влиянием кислой среды часть карбоксилатов образует лактонные связи.

При окислении перекисью водорода была отмечена еще одна реакция, которую не удалось установить при гипохлоритном окислении, а именно: окисление гликольной группы у C_2 — C_3 до двух альдегидов с разрывом пиранового кольца [17].

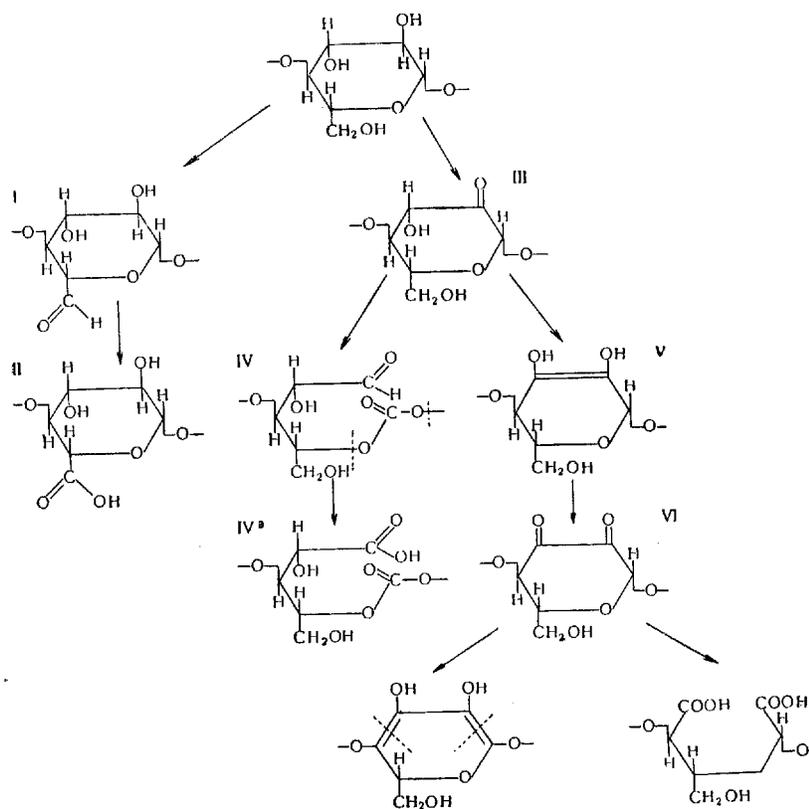


Рис. 8.

Такой тип окисления под влиянием перекиси водорода известен для низкомолекулярных гликолей [18]. Указание на аналогичную реакцию при окислении целлюлозы можно получить из того факта, что число альдегидных групп, которые при окислении $NaJO$ или ClO_2 превращаются в пуроновые карбоксилы, больше одной на одну макромолекулу в среднем, т. е. слишком велико, чтобы разместиться на концах цепей. Избыточное число

этих альдегидных групп может находиться только по месту разрыва пиранового кольца у C_2 или C_3 .

Таблица 5

Положение альдегидных групп в оксигеллюлозах при окислении перекисью водорода

рН при окислении	Степень полимеризации	Содержится в среднем на одну макромолекулу		
		СНО-групп	СНО у C_2	СНО концевых и у C_2 и C_3
4,6	250	2,1	0,42	1,67
4,6	244	1,5	0,13	1,37
7	680	2,9	0,07	2,83
7	340	1,97	0,10	1,87

Диальдегидные группировки в составе оксигеллюлоз, окисленных H_2O_2 в кислой и нейтральной средах, являются дополнительным фактором, снижающим их устойчивость в щелочной среде.

Разумеется, что представленная схема окислительных процессов целлюлозы является лишь первым приближенным отображением действительности и нуждается в дальнейшем уточнении и кинетической обработке. Однако каждая стадия описанного процесса обоснована экспериментальными фактами, и в этом значении данной схемы.

В какой мере и в каких условиях та или иная функциональная группа, возникшая в целлюлозе под влиянием окисления, изменяет природные свойства целлюлозы — это вопрос очень большой и сложный. Хорошо известно суммарное проявление этого влияния в смысле снижения вязкости растворов и механической крепости окисленной целлюлозы.

Работами О. П. Головой и В. И. Иванова [19] было с большой тщательностью показано, что распад целлюлозы в щелочной среде вызывается окислительными процессами. Для разрыва цепи макромолекулы и для падения вязкости растворов высокомолекулярных целлюлоз достаточно ничтожных, не уловимых химическими методами следов кислорода. Такие сле-

ды остаются абсорбированными волокнами целлюлозы при ее растворении в медноаммиачном растворе даже при наивысшей очистке всей системы от кислорода. Следующая таблица 6 иллюстрирует это положение.

Таблица 6

Изменение коэффициента полимеризации целлюлозы в зависимости от числа молекул кислорода в реакционном объеме

№ опыта	Величина остаточного давления в мм Hg в реакционном сосуде	Число молекул кислорода в газовой фазе реакционного пространства	Коэффициент полимеризации целлюлозы
1	$1,71 \cdot 10^{-6}$ (среда азота)	$3,57 \cdot 10^7$	9500—9800
2	$1,38 \cdot 10^{-4}$ (среда воздуха)	$3,57 \cdot 10^{14}$	2000—2600
3	4,27 »	$3,5 \cdot 10^{16}$	1500—1700
4	700 »	$4,8 \cdot 10^{20}$	50—60

Из таблицы следует, что при содержании в реакционном сосуде всего $3,57 \cdot 10^{14}$ молекул кислорода ($0,019 \cdot 10^{-3}$ мг) молекулярный вес хлопковой целлюлозы падал при растворении в медноаммиачном растворе в 4 раза (с 9500—9800 до 2000—2600).

Когда в медноаммиачный раствор были введены легко окисляющиеся вещества, как глюкоза, целлобиоза, бензальдегид, то падение вязкости целлюлозы в этих растворах на время почти прекратилось. Исходная вязкость также оказалась несколько выше, чем при растворении в чистом реактиве Швейцера. Задерживающее влияние на распад оказывали также кониферилловый спирт, кониферин и выделенные из медноаммиачного раствора продукты распада целлюлозы, обладающие восстановительными свойствами (рис. 9 и 10).

Следовательно, присутствие в растворе ингибиторов окисления тормозит распад целлюлозы и повышает устойчивость макромолекулы к окислительным процессам [20].

В более ранних работах О. П. Головой [21] было отмечено замедление окислительной деполимеризации целлюлозы, содержащей повышенное количество лигнина. На основании изложенных фактов О. П. Голова и В. И. Иванов высказывают

предположение, что и в природе образование целлюлозы и лигнина являются сопряженными процессами, в которых защитными средствами при образовании целлюлозы могут явиться неустойчивые, образующие лигнин вещества, например кониферилловый спирт и простейшие углеводы. Можно предположить, что уже сформировавшаяся молекула древесной целлюлозы защищается сопутствующим ей лигнином.

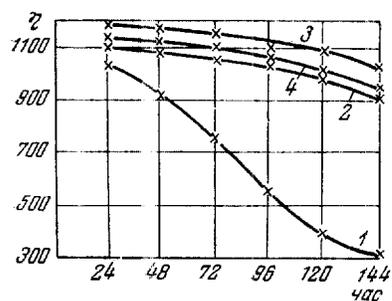


Рис. 9. Изменение вязкости метанолированного раствора целлюлозы при введении в него легко окисляющихся веществ.

1 — целлюлоза; 2 — целлюлоза + глюкоза; 3 — целлюлоза + целлобиоза; 4 — целлюлоза + бензальдегид

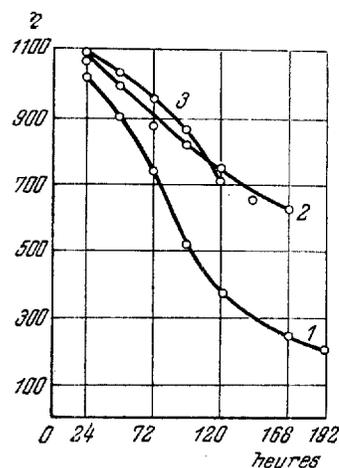


Рис. 10. Изменение вязкости метанолированного раствора целлюлозы при введении в него легко окисляющихся веществ.

1 — целлюлоза; 2 — целлюлоза + кониферин; 3 — целлюлоза + кониферилловый спирт

Основной причиной снижения вязкости при окислении целлюлозы в щелочной среде являются альдегидные и кетонные группы. Тесная зависимость между падением щелочестойчивости и наличием альдегидных групп отмечалась уже давно. В 1944 г. В. И. Иванов и Е. Д. Каверанева дали схему [22] предполагаемого распада целлюлоз под влиянием энолизации альдегидных групп в щелочной среде. Не так давно дальнейшее развитие эта точка зрения получила в работе Хаскинса и Хогсада [23]. Энолизация оксикетонных групп в оксипеллюлозах под влиянием щелочной среды, установленная Е. Д.

Каверзневой, несомненно, является также одним из факторов, способствующих распаду оксицеллюлоз.

Стабилизация оксицеллюлоз периодатного окисления, достигнутая Ривс [24] путем окисления альдегидных групп до СООП-групп, вполне укладывается в рамки этих представлений. Такого же эффекта стабилизации добились А. Г. Ишунская, Н. П. Шорыгина и З. А. Роговин [25] путем перевода оксицеллюлоз периодатного окисления в полные ацетаты при обработке их метиловым спиртом. Некоторые результаты более поздних работ Ривс [26] по стабилизации окисленного хлопкового волокна при помощи ClO_2 и диазометана, не получившие до сих пор объяснения, становятся вполне понятными с точки зрения развиваемых у нас представлений. Ривс отмечает, что оксицеллюлоза периодатного окисления, содержащая только альдегидные группы, хорошо стабилизуется ClO_2 , а в оксицеллюлозах, окисленных NaClO в нейтральной среде, ClO_2 не вызывает заметной стабилизации; зато вполне эффективен диазометан. Эти результаты являются подтверждением того, что при гипохлоритном окислении в целлюлозе кроме альдегидных групп возникают кетонные; последние, так же как и альдегидные, вызывают падение щелочеустойчивости, но не окисляются хлоритом. Поэтому после обработки хлоритом стабилизации не происходит. Для стабилизации такой оксицеллюлозы надо блокировать кетонные группы; это достигается при действии диазометана.

Влияние окисления на понижение щелочеустойчивости и прочности целлюлозных материалов является наиболее известным, но далеко не единственным проявлением химически измененного состояния окисленной макромолекулы целлюлозы. Крупные изменения вносит окисление целлюлозы в свойства получаемых из нее эфиров. З. А. Роговиным, Н. П. Шорыгиной и сотрудниками [27] были изучены свойства эфиров окисленных целлюлоз.

Чтобы выявить отдельно влияние как СООП-, так и СПО-групп, а также значение топокхимического фактора положения этих групп в молекуле целлюлозы, эти авторы изучили свойства эфиров целлюлоз, окисленных специфическими окислителями. С одной стороны, была получена путем окисления

НЮ₄ оксидцеллюлоза, условно называемая «диальдегидцеллюлозой» [25], и путем дальнейшего окисления альдегидных групп в ней при помощи хлорита — «дикарбоксидцеллюлозой»; с другой стороны, используя в качестве окислителя двуокись азота, были получены препараты, обозначенные условно как «монокарбоксидцеллюлоза» [28].

Здесь интересно отметить, что при ацетилировании диальдегидцеллюлозы кроме ацетилирования ОН-групп идет также ацетилирование альдегидных групп с одновременным образованием внутренних полуацеталей по схеме:

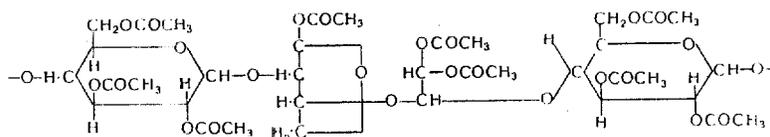


Рис. 11.

Иначе трудно объяснить, что несмотря на падение содержания ОН-групп по мере окисления целлюлозы подной кислотой, число ацетильных групп после ацетилирования окисленных препаратов почти не изменяется.

Таблица 7

Ацетилирование диальдегидцеллюлоз

Препарат	Количество СНО на 100 глюкозных остатков	Содержание ацетильных групп после ацетилирования		Растворимость в СН ₂ Сl ₂ , %
		вычислено, %	найдено, %	
Лигт	—	62,5	62,3	100
После окисления НЮ ₄ :				
Преп. № 1 . . .	9,7	61,4	62,1	100
Преп. № 2 . . .	18,1	60,4	61,9	96,8
Преп. № 3 . . .	74,4	53,0	61,7	36,1
Преп. № 4 . . .	150	40,2	5,1*	0

* При глубоко окисленных препаратах реакция проходит в гетерогенной смеси и потому столь медленно, что за установленный срок ацетилирования в молекулу вступили всего 5,1% ацетильных групп. (Условия ацетилирования: уксусный ангидрид — уксусная кислота 1 : 1. Н₂SO₄ — 17% веса целлюлозы; модуль 1 : 7,5; 7 час. при 30°).

Образование внутреннего ацетала наблюдалось упомянутыми выше авторами и при других реакциях диальдегидцеллюлозы, а именно: при ее обработке метиловым спиртом с соляной кислотой (частично, наряду с образованием ацетала с метиловым спиртом) и при обработке диоксаном с соляной кислотой, когда образование другого ацетала кроме внутреннего не могло иметь места. В последнем случае также происходило исчезновение свободных альдегидных групп, что вряд ли может получить иное объяснение кроме внутренней ацетализации.

Для сложных эфиров, полученных из диальдегидцеллюлозы, характерно понижение их растворимости в обычных принятых для них растворителях. Так, например, указанные выше ацетаты диальдегидцеллюлоз при содержании 75 альдегидных групп (при 200 возможных) дали снижение растворимости в 3 раза.

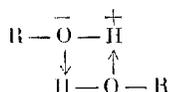
При исследовании монокарбоксил- и дикарбоксилцеллюлоз были сделаны аналогичные наблюдения: по мере углубления окислительных изменений в оксидцеллюлозах растворимость полученных из них эфиров снижается. Этот факт был отмечен еще Давидсоном [29] при исследовании азотнокислых эфиров диальдегидцеллюлозы. При исследовании уксуснокислых эфиров различных оксидцеллюлоз З. А. Роговиным и сотрудниками [27] были получены результаты, просуммированные в следующей табл. 8.

Таблица 8
Растворимость ацетатов целлюлозы и ее производных

Препарат	Состав препаратов на 100 глюкозных остатков			Состав и свойства ацетатов	
	ОН	COOH	CHO	% ацетильных групп	Растворимость в CH_2Cl_2 , %
Целлюлоза очищенная	300	—	—	62,3	100
Монокарбоксилцеллюлоза	285	15	—	56,8	18,2
Дикарбоксилцеллюлоза	290	10		61,3	100
То же	266	34		55,4	96,3
Диальдегидцеллюлоза	290,3	—	9,7	62,1	100
То же	263	—	37,0	62,5	60,8

Если не касаться свойств растворителя, то основными факторами, определяющими растворимость целлюлозы и ее производных, являются, как известно: 1) степень полимеризации; 2) межмолекулярные связи, образующиеся за счет активных групп макромолекул, и, в частности, водородные связи; 3) поперечные химические связи между макромолекулами.

Работами В. И. Никитина [30] и других по инфракрасным спектрам целлюлозы было показано, что в твердой целлюлозе полностью отсутствуют свободные ОН-группы. Вместо спектра этих групп появляется спектр «возмущенных» ОН-групп, связанных между собой водородной связью



Наиболее вероятной причиной падения растворимости эфиров при окислении исходных целлюлоз авторы указанных выше работ считают третий из названных факторов, т. е. образование химических связей за счет карбоксильных и альдегидных групп, с одной стороны, и гидроксильных групп, с другой. Для подтверждения своей точки зрения они приводят следующие опыты: при обработке эфиров диальдегидцеллюлозы разбавленной (0,2—1%) H_2SO_4 при повышенной температуре в течение 1—3 час. можно значительно повысить растворимость, очевидно, за счет расщепления межмолекулярных ацетальных мостиков. Азотнокислый эфир монокарбоксилцеллюлозы с содержанием 31,3 COOH -группы на 100 глюкозных остатков и с 11,5% азота растворялся в ацетоне всего на 13,2%; тот же препарат монокарбоксилцеллюлозы после частичной этерификации карбоксильных групп дал азотнокислый эфир с растворимостью в 96,5%. Такой факт легче всего объяснить тем, что благодаря этерификации карбоксильных групп была устранена возможность образования межмолекулярных мостиков при последующем получении азотнокислого эфира.

Вероятность образования межмолекулярных связей зависит от пространственного расположения функциональных групп в глюкозном остатке макромолекул и от расположения самих

молекул друг относительно друга. Карбоксильная группа, расположенная у шестого углеродного атома, вызывает очень резкое снижение растворимости эфиров, в то время как СООН-группы у второго и третьего углерода глюкозных остатков начинают оказывать такое действие лишь при высоком содержании их в препарате.

Ярким проявлением влияния положения функциональных групп в глюкозных остатках является отмеченная в работе З. А. Роговина, Л. И. Кондрачук и Р. А. Малахова [28] резкая разница в устойчивости монокарбоксил- и дикарбоксилцеллюлоз к нагреванию в воде (табл. 9).

Таблица 9

Устойчивость различных оксидцеллюлоз при нагревании в воде

Препарат	СООН, %	Крепость, кг		% падения крепости	Внешний вид после обра- ботки
		до обра- ботки водой	после обработки		
Хлопчатобумажная ткань					
Окислена NO_2 . . .	2,8	17,0	0	100	Порошок
Окислена HJO_4 и ClO_2	2,75	24,3	21,8	10	Прочная ткань
Окислена NaClO . .	1,3	10,0	6,0	40	Ткань

В этой серии опытов при равном абсолютном содержании СООН-групп разница в их положении ведет к коренному отличию в отношении этих карбоксилцеллюлоз к нагреванию в воде. Здесь следует, однако, сделать одно замечание. Окисление целлюлозы двуокисью азота, впервые осуществленное П. П. Шорыгиным и Э. В. Хаит [31] в 1937 г. и затем обстоятельно изученное Уиру и Кеппом [13] в 1942 г., было сначала воспринято как специфическое окисление по первичной гидроксильной группе. Однако сейчас уже накопилось достаточное число фактов, говорящих против специфического действия этого окислителя на целлюлозы в тех условиях, в которых обычно проводится эта реакция. В частности, Невель [4] на основании изучения свойств этого типа оксидцеллюлоз высказал предположение об образовании дикетонных групп при

действии NO_2 на целлюлозу, а Е. Д. Каверзнева [10] показала вероятность нахождения оксикетонных групп после окисления двуокисью азота на основании положительной реакции на эндиольную группировку в этих оксицеллюлозах. Поэтому легкий распад при нагревании в воде монокарбоксилцеллюлоз зависит по всей видимости не только от накопления в них карбоксильных групп в специфическом положении у C_6 , но и от наличия других неустойчивых в этих условиях групп.

Можно привести еще ряд других примеров влияния положения новых функциональных групп на химические свойства оксицеллюлоз и их производных. Так, например, в работах В. И. Иванова, Е. Д. Каверзневой и Э. И. Кузнецовой [32] были отмечены существенные отличия в свойствах оксицеллюлоз, окисленных перекисью водорода и гипохлоритом. Вероятной причиной этих отличий является наличие в оксицеллюлозах перекисного окисления альдегидных групп у C_2 и C_3 , которых нет в оксицеллюлозах гипохлоритного окисления.

В настоящем коротком обзоре изложена лишь общая далеко не полная картина химических изменений, которые вносятся в целлюлозу при различных окислительных воздействиях на нее. Высокомолекулярное состояние и многофункциональное химическое строение целлюлозы допускают течение огромного числа реакций при ее окислении и в то же время дают возможность самого широкого изменения ее свойств. Выяснение этих реакций и создание новых полезных свойств у производных целлюлозы является задачей будущих исследований химиков, работающих в области химии целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Настюков. Ber., 34, 719, 1901; H. Staudinger, A. W. Sohn. J. prakt. Chem., 155, 1, 177, 1940.
2. G. V. Schulz. Ber., 80, 335, 1947.
3. E. Geiger, P. Künzler. Helv. chim. Acta, 28, 283, 1945; Fr. Müller. Helv., 29, 131, 1946.
4. T. P. Nevell. J. text. Inst., 42, т. 91—129, 1951.
5. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева. Изв. АН СССР, ОХН, 48, 492, 1945.

6. В. Меесоок, С. В. Purves. Paper Trade J., 116, 26, 1943; 123, 35, 1946.
7. Е. Д. Каверзнева. Докл. АН СССР, 68, 865, 1949.
8. Е. Д. Каверзнева. Докл. АН СССР, 78, 481, 1951.
9. N. Miller. J. Biol. Chem., 42, 564, 1901.
10. Е. Д. Каверзнева. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 791, 1951.
11. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 185, 1952.
12. Е. Д. Каверзнева, А. С. Салова. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 782, 1951.
13. C. Unruh, W. Kenyon. J. Am. Chem. Soc., 69, 347, 355, 1947; 70, 2700, 1948.
14. H. Staudinger. Ber., 72, 1709, 1939.
15. А. С. Салова. Ж. анал. химии, 4, 354, 1949.
16. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова. Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 751, 1951.
17. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, З. И. Кузнецова. Докл. АН СССР, 86, 301, 1952.
18. W. Waters. Nature, 158, 380, 1946.
19. О. П. Голова, В. И. Иванов. О молекулярном весе целлюлозы, 1949.
20. О. П. Голова, В. И. Иванов, И. И. Пиколаева. Докл. АН СССР, 58, 599, 1947.
21. О. П. Голова. Бум. пром., № 5—6, 1930.
22. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева. Усп. химии, 13, 281, 1944; Докл. АН СССР, 48, 430, 1944.
23. J. F. Haskins, M. J. Pogsed. J. org. Chem., 15, 1264, 1950.
24. R. Reeves. Ind. Eng. Chem., 35, 1281, 1943.
25. А. Г. Яшунская, Н. П. Шорыгина, З. А. Роговин. Ж. прикл. химии, 22, 865, 1949.
26. R. Reeves. J. Jung. Text. Res. J., 21, 22, 1951.
27. З. А. Роговин, Н. П. Шорыгина, А. Г. Яшунская, М. Г. Трейвас. Ж. прикл. химии, 22, 857, 1949.
28. З. А. Роговин, Л. И. Кондрашук, Р. А. Малахов. Ж. прикл. химии, 23, 418, 1950.
29. G. Davidson. J. text. Inst., 31, т. 81, 1941.
30. В. П. Никитин. Ж. физ. химии, 23, 7, 776, 787, 1949.
31. П. П. Шорыгин, Э. В. Хайт. Ж. общ. химии, 7, 188, 1937.
32. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, З. И. Кузнецова. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 373, 1953.

Page Denied

Next 249 Page(s) In Document Denied